

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 79

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS THERON

Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

PREMIÈRE THÈSE :

“ SUBSTITUTION NUCLEOPHILE SUR UN CARBONE ETHYLENIQUE :
CAS DES NITRILES ET ESTERS
 β - HALOGENOCROTONIQUES ET β - HALOGENOVINYLAÉTICIQUES ”

DEUXIÈME THÈSE :

“ Propositions données par la Faculté ”

Soutenues le 3 Octobre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. J. SAUREL
M. R. VESSIERE
M. M. JULIA, invité
M. G. MODENA, invité

SÉRIE : E
N° D'ORDRE : 79

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOIS THERON

Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

PREMIÈRE THÈSE :

" SUBSTITUTION NUCLEOPHILE SUR UN CARBONE ETHYLENIQUE :
CAS DES NITRILES ET ESTERS
 β - HALOGENOCROTONIQUES ET β - HALOGENOVINYLAACETIQUES "

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 3 Octobre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. J. SAUREL
M. R. VESSIERE
M. M. JULIA, invité
M. G. MODENA, invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0004



PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1966-1967

Doyen : M. ROQUES Maurice

1er Assesseur : Mr. SAUREL Jean

2ème Assesseur : Mr. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. TRUFFAULT Robert	Chimie Organique	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique Générale	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. LE THANH Phong	Mathématiques

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. VO-KHAC KHOAN	Mathématiques
------------------	---------------

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

A Monsieur Roger VESSIERE

Professeur à la Faculté des Sciences

En témoignage d'amitié et de reconnaissance.

A LA MEMOIRE de MON PERE

A MA FAMILLE

Nos recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique IV de la Faculté des Sciences de CLERMONT-FERRAND sous la direction de Monsieur le Professeur VESSIERE.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur VESSIERE. La compréhension amicale qu'il nous a témoignée et les conseils éclairés qu'il nous a constamment prodigués nous ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur RAMBAUD nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude et de notre respectueux attachement.

Nous prions Monsieur le Professeur MODENA d'agréer l'expression de nos plus sincères remerciements pour l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude. Les critiques et les suggestions si pertinentes qu'il a formulées nous ont été de la plus grande utilité pour l'aboutissement de nos recherches.

Monsieur le Professeur JULIA a bien voulu accepter, malgré ses lourdes occupations, d'examiner notre travail et de participer au jury. Qu'il soit assuré de notre très vive reconnaissance.

Nos remerciements s'adressent encore à Monsieur le Doyen SAUREL qui nous a fourni le sujet de notre deuxième thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments très dévoués.

Notre gratitude va enfin à tous ceux qui, au laboratoire ou ailleurs, ont facilité notre travail par leur présence et par leur aide et, en particulier, à Mmes RAY et CONSCIENCE et à M. FONTEIX.

INTRODUCTION

La substitution de l'atome d'halogène lié à un carbone vinylique ne s'opère pas toujours avec une égale facilité. Cette réaction est délicate à réaliser dans le cas des halogénures vinyliques simples où l'action de l'agent nucléophile provoque de préférence une élimination lorsqu'elle est possible (1,2). Elle devient beaucoup plus aisée quand la double liaison se trouve activée par la présence d'un groupement attracteur Y qui confère au système éthylénique un caractère électrophile plus ou moins accentué (3, 4, 5).



X = Cl, Br, ...

Y = COR, CO₂R, CN, SOR, SO₂R, etc...

B = RO, C₆H₅O, RS, C₆H₅S, N₃, RNH₂, RR'NH, etc...

Une telle structure est également plus favorable à la réaction d'élimination ; le dérivé -CB=CY- pourra alors prendre naissance par un processus "d'élimination-addition" (3,5) :



Dans une telle réaction qui, du point de vue formel, se présente comme une substitution nucléophile, l'addition finale de l'acétylénique intervient généralement trop rapidement pour que cet intermédiaire réactionnel puisse être détecté.

Les conditions les plus favorables au déroulement d'une substitution se trouveront donc obtenues lorsque le groupement Y sera fortement attracteur

et que le réactif B, fortement nucléophile, possédera un caractère basique peu accentué.

Depuis quelques années, un certain nombre d'études ont été entreprises dans le but d'élucider le déroulement exact de ces substitutions et de préciser les facteurs susceptibles d'en influencer le mécanisme. Ce problème présente d'autant plus d'intérêt qu'il existe une certaine analogie entre les substitutions sur un carbone vinylique et celles sur un carbone aromatique ; par suite, une étude approfondie de l'une doit apporter quelques précisions sur le mécanisme de l'autre.

Le système éthylénique présente, en pratique, de meilleures possibilités d'investigation du fait de l'existence éventuelle d'une isomérisation cis-trans. Cette dernière permet d'obtenir des indications sur la géométrie de l'état de transition, soit par les relations que l'on peut établir entre la configuration du substrat et celle du produit de réaction, soit par l'influence de la configuration sur la réactivité.

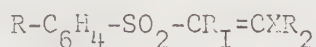
Parmi les travaux les plus importants et se situant le plus près de notre propre domaine de recherches, nous citerons, en premier lieu, ceux de JONES et VERNON (5, 8, 9) relatifs à l'action de différents réactifs nucléophiles sur les β -chlorocrotonates d'éthyle cis et trans. Se basant essentiellement sur des études cinétiques et des données d'ordre stéréochimiques, ces auteurs ont pu confirmer l'exactitude des résultats établis très antérieurement par AUTENREITH (10), puis par SCHEIBLER et VOSS (11), et surtout, préciser, dans un certain nombre de cas, les mécanismes mis en oeuvre dans ces réactions.

L'action d'agents nucléophiles, chargés ou neutres, a été également étudiée :

- par TRUCE (12) et ses collaborateurs sur différents polyhalogénoéthylènes.
- par SCOTTI et FRAZZA (13) sur les nitriles β -chloroacryliques cis et trans.

MILLER et YONAN (3) ont, pour leur part, examiné les réactions entre les ions iodure et les p-nitrophényl-1 bromo-2 éthylènes cis et trans $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CHBr}$ et proposé une interprétation théorique des résultats obtenus.

Cependant l'étude la plus complète concernant la substitution nucléophile sur un carbone éthylénique est certainement celle due à MONTANARI (4, 14), MODENA (6, 7) et leurs collaborateurs qui, depuis 1956, ont publié de nombreux mémoires relatifs à l'action de nucléophiles anioniques ou non chargés sur différents arylsulfonyl-1 halogéno-2 éthylènes cis et trans de type :



I - MECANISMES des REACTIONS de SUBSTITUTION NUCLEOPHILE sur un CARBONE ETHYLENIQUE.

De l'ensemble de ces travaux, il ressort nettement que les résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques s'interprètent convenablement si l'on admet que ces réactions peuvent, selon le cas, se dérouler suivant l'un ou l'autre des deux mécanismes fondamentaux suivants (I) ou (2) :



Le mécanisme (I) "d'addition-élimination" implique, en premier lieu, une attaque nucléophile du carbone insaturé ; le carbanion ainsi formé élimine ultérieurement l'anion X^- en rétablissant la double liaison.

Dans le processus (2) "d'élimination-addition", le premier stade correspond à l'attaque d'un hydrogène vinylique dont l'élimination s'accompagne de celle de l'anion X^- . L'intermédiaire acétylénique résultant additionne ensuite le nucléophile et un proton pour former le produit de substitution.

Ces deux mécanismes de substitution nucléophile se différencient essentiellement par le point d'attaque de la base sur le substrat ; dans le processus (I), elle s'effectue sur le carbone porteur de l'halogène et dans le

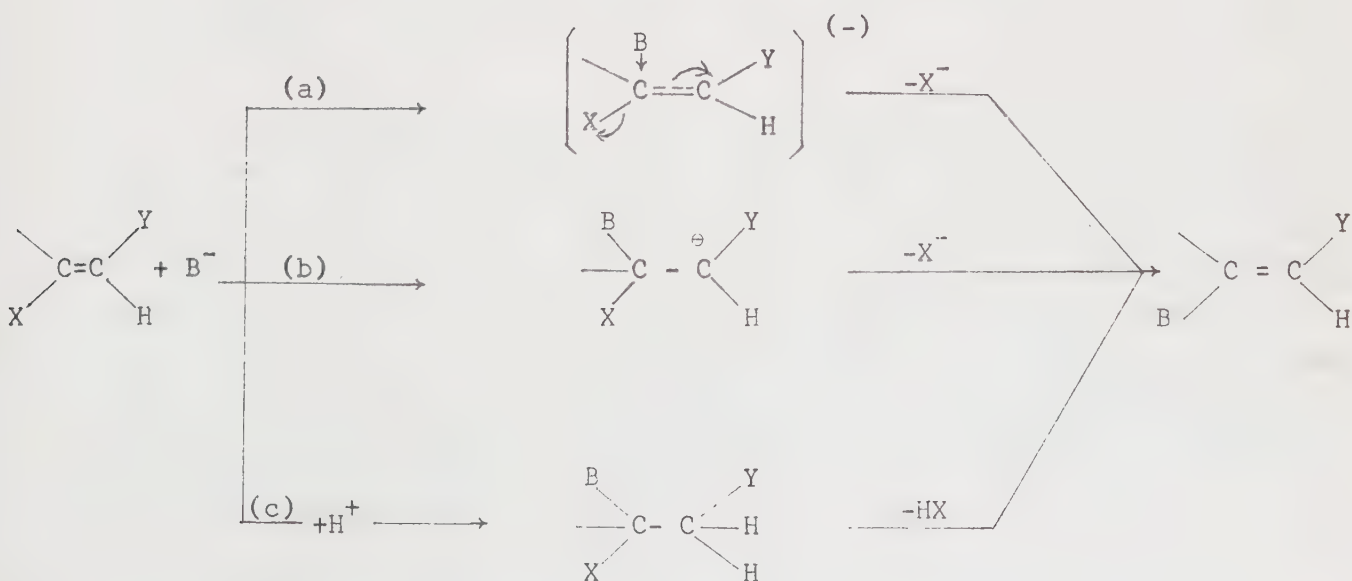
mécanisme (2) , sur l'hydrogène en β de l'halogène.

L'addition-élimination doit donc être favorisée par les réactifs fortement nucléophiles vis à vis du carbone ; au contraire, l'élimination-addition se produirait lorsqu'on met en jeu des nucléophiles fortement basiques.

Dans le cas d'un mécanisme d'addition-élimination (1) MODENA (7b) a suggéré la possibilité d'accéder aux produits de substitution de trois manières différentes (schéma n°1) :

- la première correspondrait à un mécanisme synchrone dans lequel la rupture de la liaison C-X et la formation de la liaison C-B seraient simultanées, l'attaque du réactif se faisant perpendiculairement au plan de la double liaison.
- le second schéma, en plusieurs stades, ferait intervenir un carbanion de stabilité variable, lequel éliminerait directement l'anion X^- .
- enfin, le dernier processus impliquerait, à la limite, la formation d'un véritable produit d'addition ; cet intermédiaire non chargé subirait ultérieurement une élimination conduisant au produit de substitution éthylénique.

Schéma n° 1



II - ETABLISSEMENT du MECANISME

A) Stéréochimie. Sur les bases précédentes, l'évolution stéréochimique de la réaction doit permettre d'obtenir d'intéressantes indications sur le mécanisme de la substitution.

Si la réaction s'effectue par le processus d'élimination-addition (2), aucune relation ne peut être établie entre la configuration du substrat et celle du produit final puisque les deux isomères éthyléniques conduisent, dans un premier stade, à un même acétylénique. La configuration des produits de substitution sera déterminée par la géométrie de l'addition sur la triple liaison. La formation d'un seul isomère éthylénique résulte alors du caractère généralement trans-stéréospécifique d'une telle addition.

Plusieurs possibilités sont à envisager dans le cas d'un mécanisme d'addition-élimination (I).

Si la substitution se déroule suivant un processus synchrone (Ia), elle doit normalement être stéréospécifique.

Lorsque la réaction évolue selon le schéma (Ib), la configuration d'origine n'est conservée que dans la mesure où le deuxième stade du processus est beaucoup plus rapide que le premier ; dans ces conditions, la durée de vie du carbanion est trop faible pour qu'il lui soit possible de se réarranger avant la phase finale.

Dans l'hypothèse contraire, c'est à dire lorsque le carbanion est relativement stable, la libre rotation autour de la liaison C-C implique que la configuration initiale ne soit pas obligatoirement conservée ; il en va de même si la réaction met en jeu un composé d'addition non chargé (Ic). Dans ces deux cas, les intermédiaires formés à partir de substrats cis ou trans sont identiques. Ce sont ici les stabilités relatives des deux produits éthyléniques isomères qui déterminent la composition du mélange final. La substitution conduit alors, soit à l'isomère, soit au mélange cis-trans, thermodynamiquement le plus stable.

B) Cinétique. L'étude cinétique de ces réactions, qui sont normalement du second ordre, permet également d'obtenir certaines précisions relatives au

mécanisme. Ainsi, dans les cas d'une substitution faisant intervenir un processus d'élimination-addition (2), la vitesse de réaction doit être notablement plus élevée lorsque les atomes qui s'éliminent sont en position trans dans le substrat.

D'autre part, on peut comparer les vitesses de réaction des dérivés bromé et chloré d'un même isomère, tenant compte du fait que la rupture de la liaison C-Br se produit plus aisément que l'hétérolyse de la liaison C-Cl. Si le composé bromé réagit beaucoup plus rapidement que le produit chloré de même géométrie, on peut alors admettre que la rupture de la liaison C-X s'effectue dans la phase qui conditionne la vitesse globale du processus.

Inversement, l'absence d'un tel "effet d'élément" prouve que le stade déterminant la vitesse de la réaction est l'attaque nucléophile du carbone éthylénique, l'hétérolyse de la liaison C-X survenant dans un stade ultérieur plus rapide que le premier. On doit donc observer des variations importantes de vitesse entre deux dérivés bromé et chloré dans les cas d'un mécanisme d'élimination-addition (2) ou d'un processus synchrone d'addition-élimination (1a).

C) Echange isotopique. Lorsque la substitution est effectuée dans un solvant deutérié, elle peut s'accompagner d'un échange hydrogène-deutérium au niveau de l'atome de carbone en α du groupement attacteur Y. Dans de telles conditions, les mécanismes d'élimination-addition (2) et d'addition-élimination (1c) seraient seuls susceptibles de conduire à des produits deutériés.

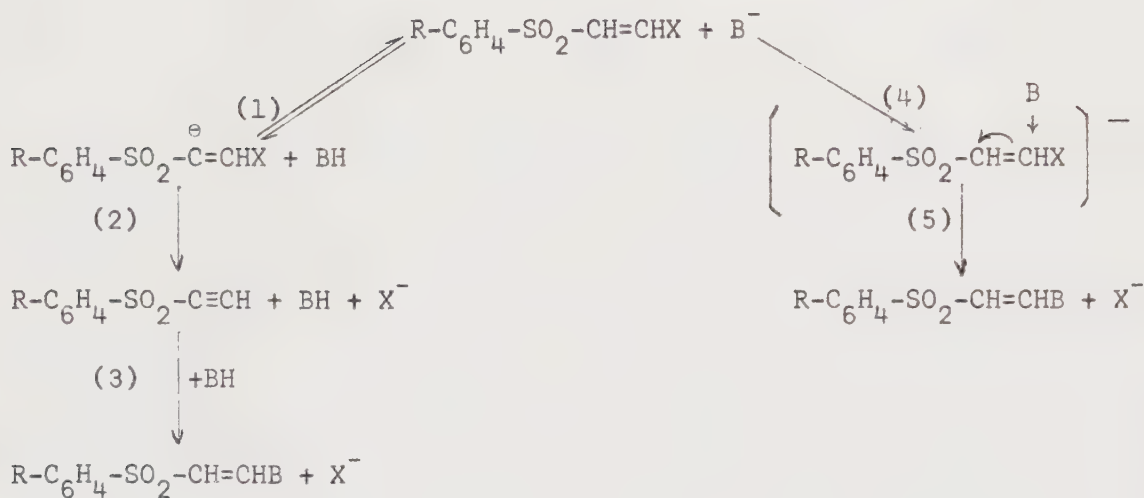
Il convient cependant d'appliquer ce critère avec quelque prudence ; en effet, il est établi que la vitesse d'échange H-D dans le substrat peut éventuellement être supérieure à la vitesse de substitution (7g). En conséquence, l'absence d'échange isotopique au cours de la réaction sera seule entièrement significative pour l'établissement du mécanisme ; dans un tel cas, on peut être assuré que la réaction évolue par un processus de substitution directe.

Par contre, la participation éventuelle du substrat à un équilibre acide-base avec le solvant rend l'échange compatible avec tout processus de type (I) ou (2).



Dans le but d'interpréter les réactions des arylsulfonylhalogénoéthylènes avec différents nucléophiles, MODENA (6) a proposé un mécanisme tenant compte de la possibilité d'un échange isotopique dans le substrat (schéma n°2).

Schéma n° 2

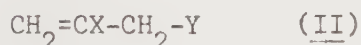
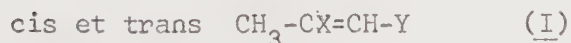


Ce schéma fait apparaître deux voies possibles pour la réaction : dans la première (1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3), l'équilibration rapide avec le solvant (1) est suivie d'une élimination (2), puis d'une addition (3). Dans la seconde, l'établissement de l'équilibre selon (1) s'accompagne d'une attaque directe sur le carbone porteur de l'halogène (4) ; le stade final de la réaction correspond à l'élimination de l'anion X^- (5).

Un tel schéma, auquel nous nous référerons dans la suite, autorise également une interprétation des résultats expérimentaux par une compétition entre les deux mécanismes de substitution directe et d'élimination-addition. Cette possibilité a été reconnue et étudiée récemment par MODENA (15) dans le cas des réactions de certains p-tolylsulfonyl-I halogéno-2 éthylènes cis avec les ions méthylate et éthylate.

III - PLAN d'ETUDE

Dans notre propre travail, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement de quelques agents nucléophiles B^- ($B^- = C_2H_5O^-$, $C_6H_5O^-$, $C_2H_5S^-$, $C_6H_5S^-$) vis à vis des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans (I), des halogéno-3 butène-3 nitriles (II) et de leurs esters éthyliques.



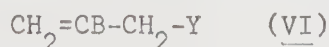
Nous nous sommes efforcé de préciser le mécanisme de ces réactions, utilisant, pour ce faire, les données d'ordre stéréochimique conjointement aux résultats de réactions d'échange isotopique et de mesures cinétiques.

Comme nous l'avons indiqué (p.2), une telle étude a déjà été réalisée dans le cas des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans (I, $X=Cl$, $Y=CO_2-C_2H_5$) (5), mais le mécanisme de leurs réactions avec les nucléophiles oxygénés n'a pu être établi ; en outre, certains résultats semblent controversés dans le cas des substitutions par les nucléophiles sulfurés (16). Nous avons donc été amené à reprendre quelques points de cette étude et l'avons étendue aux esters bromés.

Il nous a également paru intéressant de déterminer la stéréochimie des additions nucléophiles de l'éthanol, du phénol, de l'éthanethiol et du phènethiol au butyne-2 nitrile (III), au butadiène-2,3 nitrile (IV) ainsi qu'aux esters éthyliques correspondants.



Ces additions permettent de synthétiser de manière particulière les composés de types (V) et (VI) qui résultent aussi de l'action des nucléophiles B^- sur les substrats de structures (I) et (II).



Les composés acétyléniques (III) ou alléniques (IV) doivent se former lors de substitutions impliquant la formation d'un intermédiaire d'élimination. Par suite, le processus d'élimination-addition peut éventuellement être mis en évidence par l'identité de deux mélanges réactionnels qui résulteraient, l'un d'une substitution sur (I) ou (II), l'autre d'une addition à (III) ou (IV).

Les résultats qui seront rapportés et discutés dans la suite font apparaître de notables différences de comportement :

- entre les composés de structures (I) et (II).
- entre les esters et les nitriles.
- entre les nucléophiles oxygénés et sulfurés.

Nous serons donc amené à traiter séparément de ces différents cas.

D'autre part, nombre de matières premières de types (I), (II), (III) et (IV) étaient, soit totalement inconnues, soit d'un abord difficile lorsque nous avons entrepris ce travail. Nous avons été assez heureux pour pouvoir résoudre tous les problèmes de synthèse qui se sont posés.

Il convenait enfin d'établir nettement les structures des composés de types (II), (III), (IV) et (VI) et de déterminer sans ambiguïté la configuration absolue de chacun des isomères des produits de types (I) et (V).

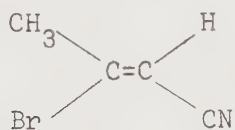
Dans les chapitres suivants, nous étudierons successivement :

- l'accès aux matières premières.
- l'addition nucléophile aux composés acétyléniques et alléniques.
- l'établissement des structures et des configurations absolues des matières premières et des produits de substitution.
- les réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-2 nitriles.
- les réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle.
- les réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-3 nitriles.
- les réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle.

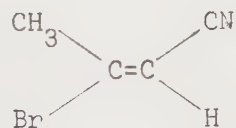
Les deux derniers chapitres seront consacrés à la partie expérimentale.

Dans la suite de l'exposé, les termes cis et trans se rapporteront

normalement à la structure de l'acide crotonique. Par exemple, dans le bromo-3 butène-2 nitrile trans, les groupements nitrile et méthyle sont en position trans, comme dans le nitrile crotonique trans.



trans



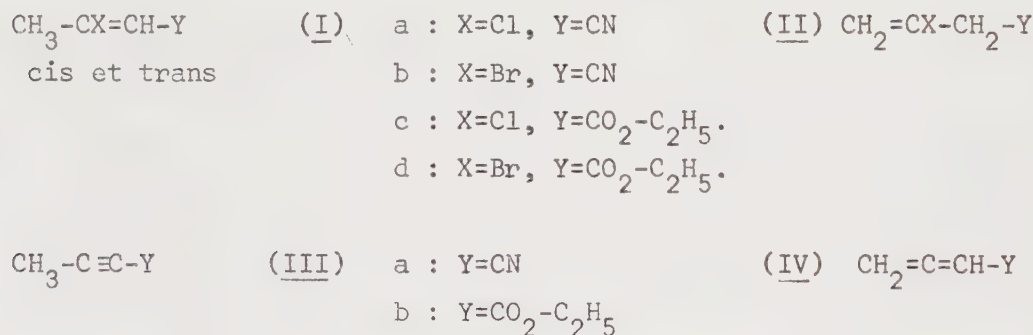
cis

— 8 — 8 — 6 — 8 — 6 — ; — — 6 — 8 — 8 — — 6 — 8 — 6 — 6 — 6 — 8 —

- CHAPITRE DEUXIEME -
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ACCES aux MATIERES PREMIERES
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L'étude envisagée sur les composés de structures (I), (II), (III) et (IV) exige qu'au départ de produits d'accès facile, nous soyons en mesure de préparer ces réactifs de base à un degré de pureté suffisant et avec des rendements acceptables.



Lorsque nous avons entrepris ce travail, tous les composés chlorés de type (I) ou (II) étaient aisément accessibles et certains, tels les chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans (Ic), connus depuis fort longtemps (17).

Les chloro-3 butène-3 nitrile(IIa) et chloro-3 butène-3 oate d'éthyle (IIc) avaient été préparés par VESSIERE (18) ; plus récemment, les chloro-3 butène-2 nitriles cis et trans (Ia) furent obtenus par VESSIERE et MIALHE (19), respectivement par isomérisation basique de (IIa) et addition d'acide chlorhydrique au butyne-2 nitrile (IIIa).

Nous avons personnellement réalisé les synthèses des composés bromés en séries crotonique (I) et vinylacétique (II).

Enfin, les produits acétyléniques (III) et alléniques (IV) avaient tous été plus ou moins complètement décrits, mais leur préparation demeurerait

souvent fort pénible. Nous avons pu atteindre ces substances par des méthodes qui les font dériver des composés de types (I) et (II). Ces nouvelles synthèses sont apparues généralement plus avantageuses que les procédés précédemment mis en oeuvre.

Les principales voies d'accès aux composés de structure (I), (II), (III) et (IV) et quelques unes de leurs réactions ont été rassemblées dans le tableau n°1 ; les produits que nous avons pu synthétiser personnellement s'y trouvent encadrés en traits pleins ; les voies nouvelles menant à des produits connus sont figurées par une ligne continue.

I - SYNTHESES en SERIE β -BROMOVINYLAETIQUE (II)

A) Bromo-3 butène-3 nitrile (IIb).

Le bromo-3 butène-3 nitrile a été obtenu par cyanuration du dibromo-2,3 propène (II, X=Y=Br) (20) selon la technique due à KURTZ (21) et utilisée avec succès pour la synthèse du nitrile β -chlorovinylacétique (IIa) (18). La méthode consiste essentiellement à faire réagir, en phase hétérogène et en milieu acide, le dérivé dibromé sur de l'acide cyanhydrique formé au sein même de la réaction.



La substitution s'effectue aisément dans ces conditions et le rendement en nitrile est proche de 50 %. D'autres produits se forment dans cette réaction et deux d'entre eux peuvent être isolés sans difficulté.

Le bromo-2 propène-1 ol-3 (II, X=Br, Y=OH) est dû à l'hydrolyse acide du substrat dibromé selon :



La présence de cet alcool, dont le point d'ébullition est proche de celui du produit principal, rend assez pénible, mais n'interdit pas, l'obtention d'un nitrile parfaitement pur.

Le butadiène-2,3 nitrile (IVa) résulte d'un enlèvement d'acide bromhydrique au nitrile bromé (IIb) ; cette élimination intervenant en milieu acide semble surprenante. Si le pourcentage de produit allénique dans le mélange final est insignifiant lorsque la réaction est effectuée vers pH = 1,5, il devient notable (5%) quand la cyanuration est menée aux environs de pH = 4.

A partir du dibromo-2,3 propène ou du bromo-2 propène-I ol-3 et dans le but d'accéder au même nitrile, d'autres essais, utilisant divers procédés, ont été entrepris ; ils se sont uniformément soldés par des échecs, quelles que soient les techniques utilisées.

Nous avons également préparé le bromo-3 butène-3 nitrile par addition de bromure d'hydrogène au butadiène-2,3 nitrile selon :



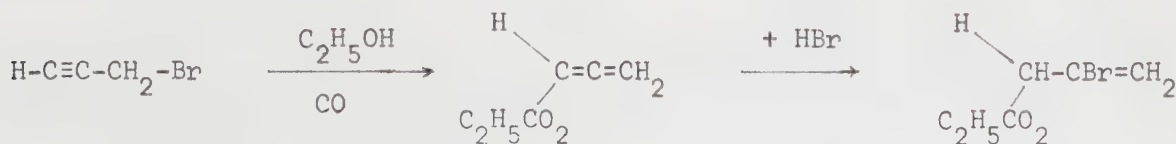
Faisant appel à une matière première difficile à élaborer, cette méthode paraît moins avantageuse que la précédente ; elle a cependant le double mérite de conduire plus facilement à un nitrile bromé pur et de permettre, si nécessaire, l'introduction de deutérium sur le carbone 2.

B) Bromo-3 butène-3 oate d'éthyle (IIId)

Par action du chlorure d'hydrogène sur le nitrile (IIb), en présence d'éthanol absolu, on prépare facilement le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle. Il peut aussi être synthétisé par addition de bromure d'hydrogène au butadiène-2,3 oate d'éthyle (IVb).



Cet ester avait été obtenu par ROSENTHAL et SCHWARTZMAN (22) dans la carboxylation au nickel carbonyle du bromure de propargyle en présence d'éthanol.

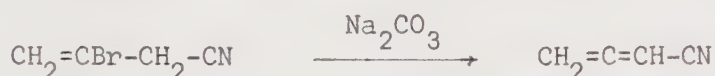


Enfin, d'autres termes de la série β -bromovinylacétique (II, X=Br; Y=COOH, CONH₂) s'obtiennent par simple hydrolyse du nitrile ou de l'ester correspondants.

II - REACTIONS UTILISANT les COMPOSES β -BROMOVINYLAÉTQUES

A) Butadiène-2,3 nitrile (IVa)

L'action sur le nitrile (IIb) d'une solution de carbonate de sodium, dans des conditions douces, ou d'une solution éthanolique de phénate de sodium, permet d'atteindre sélectivement le butadiène-2,3 nitrile.



Ce nitrile allénique avait été précédemment obtenu par KURTZ (21) dans la cyanuration du chlorure de propargyle où il se forme en même temps que le butyne-3 nitrile.

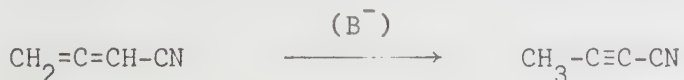


L'isolement du butadiène-2,3 nitrile de ce mélange est extrêmement pénible, tant du fait du pouvoir lacrymogène intense de ces composés qu'en raison des explosions qui risquent de survenir par suite de l'instabilité thermique du butyne-3 nitrile. Au contraire, le mode de préparation proposé mène directement à un produit pur.

B) Butyne-2 nitrile (IIIa)

SHERIDAN (24) a préparé le butyne-2 nitrile par action du chlorure de cyanogène sur le magnésien du bromo-I propyne.

Les connaissances actuelles sur la transposition alcyne-I-allénique-alcyne-2 (23) permettent de penser que le butadiène-2,3 nitrile est susceptible, en milieu basique, de conduire au butyne-2 nitrile.



Cette possibilité n'avait pas été exploitée par KURTZ ; nous avons effectivement reconnu que cette réaction s'effectue très facilement sous l'action de nombreux agents basiques.

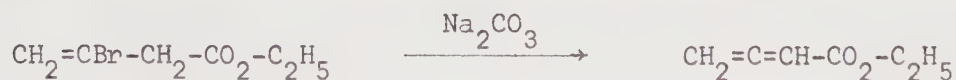
On peut encore obtenir ce nitrile acétylénique en traitant par une solution de soude le bromo-3 butène-3 nitrile ; le butadiène-2,3 nitrile vraisemblablement formé dans un premier stade se transpose dans le milieu au fur et à mesure de sa formation.

Cependant, la méthode que nous considérons la plus rapide et la plus satisfaisante consiste simplement à faire agir une solution diluée de soude, non pas sur le butadiène-2,3 nitrile pur, mais plutôt sur un mélange brut de butyne-3 nitrile et de butadiène-2,3 nitrile tel qu'il résulte de la cyanuration du chlorure de propargyle selon la technique de KURTZ (21).

Il ne fait pas de doute que toutes les méthodes proposées pour accéder au butyne-2 nitrile sont infiniment supérieures à tous égards au procédé initialement utilisé par SHERIDAN (24).

C) Butadiène-2,3 oate d'éthyle (IVb)

Sous l'influence d'une solution chaude de carbonate de sodium, le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle (IIId) subit une élimination et se transforme en butadiène-2,3 oate d'éthyle, déjà obtenu par EGLINTON (25) dans la transposition du butyne-3 oate d'éthyle, puis détecté par ROSENTHAL (22) (p.14) comme intermédiaire réactionnel dans la carboxylation du bromure de propargyle.



L'action d'une solution de soude sur ce même ester bromé permet de préparer l'acide butadiène-2,3 oïque (IV, $\text{Y}=\text{CO}_2\text{H}$), l'élimination s'accompagnant alors d'une saponification de la fonction ester.

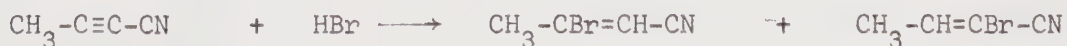
Dans ces deux réactions, il ne paraît pas se former de butyne-2 oate d'éthyle (IIIb) ou d'acide butyne-2 oïque (III, $\text{Y}=\text{CO}_2\text{H}$). La transposition sous l'influence des bases de l'ester allénique semble donc beaucoup moins aisée que celle du nitrile allénique (IVa) ; cette observation sera d'ailleurs confirmée dans la suite (p. 36). Du seul point de vue de la synthèse, il est d'ailleurs sans importance que le butadiène-2,3 oate d'éthyle ne puisse être utilisé pour la préparation du butyne-2 oate d'éthyle, ce dernier ester étant aisément accessible par d'autres voies (26).

Signalons enfin que les composés β -chlorovinylacétiques (IIa, IIc), dans lesquels la mobilité de l'atome de chlore est également importante, pourraient donner lieu aux mêmes réactions que les composés bromés (IIb) et (IId). Mais dans ces conditions, la transposition des substrats chlorovinylacétiques en composés β -chlorocrotoniques (Ia, Ic) intervient simultanément. Du fait de cette prototropie, l'élimination conduit alors à des mélanges d'allénique (IV) et d'acétylénique (III) dans lesquels la première structure n'est pas toujours prépondérante.

III - SYNTHESES en SERIE β -BROMOCROTONIQUE (I)

A) Bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans (Ib)

Nous avons initialement pensé obtenir les bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans (Ia), ou tout au moins l'un d'eux, par isomérisation prototropique du bromo-3 butène-3 nitrile (IIb) en milieu basique. Cette idée avait été exploitée en série chlorée pour la préparation du chloro-3 butène-2 nitrile cis (Ia) (19). Cependant, tous les essais entrepris dans ce sens, en série bromée, se sont soldés par des échecs, quel que soit l'agent basique utilisé. Nous justifierons ultérieurement (p.105) cette différence de comportement. Nous nous sommes alors dirigé vers une autre voie. Puisque l'addition d'acide bromhydrique à l'acide butyne-2 oïque (III, $Y=CO_2H$) est susceptible de conduire, selon les conditions expérimentales, à différents mélanges d'acide α et β -bromocrotoniques (27), la fixation du même hydracide sur le butyne-2 nitrile doit vraisemblablement permettre d'atteindre les nitriles α et β -bromocrotoniques (Ib) :



L'expérience confirme ce point de vue.

La littérature concernant les additions ioniques d'hydracides aux acétyléniques est assez peu abondante et le plus souvent ancienne. Différents travaux relatifs à l'addition d'acide bromhydrique à l'acide butyne-2 dioïque (28) et à son ester diméthylrique (31), aux acides butyne-2 oïque (27) et phénylpropiolique (27, 29, 30), prouvent que l'évolution de la réaction est considérablement influencée par les conditions expérimentales.

Afin d'éviter au maximum la formation du nitrile dibromé saturé, on a intérêt à utiliser un rapport molaire HBr/nitrile relativement faible même si, dans de telles conditions, le rendement en produits d'addition est assez médiocre ; on retrouve alors de notables quantités de nitrile acétylénique.

Si l'on réalise l'addition dans des solvants non polaires, susceptibles selon certains auteurs (32) de favoriser la formation du composé résultant d'une addition cis, il ne se forme pratiquement plus de nitriles éthyléniques monobromés. On obtient alors principalement le dibromo-3,3 butane nitrile provenant de l'addition de deux molécules de bromure d'hydrogène à l'acétylénique initial. Ainsi le bromo-3 butène-2 nitrile cis reste difficilement accessible.

B) Bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis et trans (Id)

Les acides β -bromo-crotoniques (I, $X=\text{Br}$, $Y=\text{CO}_2\text{H}$) sont connus depuis longtemps (34) ; par contre, il ne semble pas que leurs esters éthyliques aient été synthétisés. Nous avons pu vérifier que l'estérification de ces acides est facilement réalisable ; nous avons cependant jugé plus avantageux de préparer les bromo-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans par addition de bromure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle (IIIb), c'est à dire par une voie identique à celle utilisée avec succès pour la préparation des nitriles bromés (Ib) (tableau n°3).

- Tableau n° 3 -

--:--:--:--:--:--:--:--

Addition de bromure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle dans différents solvants.

Solvant	Rdt %	$\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$		$\text{CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
		% cis	% trans	
H_2O	75		65*	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	45	10	85	5
C_6H_{14}	48	55	40	5

* + 35 % de $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{H}$ trans.

Seule l'addition d'acide bromhydrique en solution aqueuse paraît être trans-stéréospécifique.

L'addition de bromure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle dans différents solvants conduit à des mélanges de trois esters ; l'utilisation de l'hexane se révèle avantageuse si l'on désire obtenir simultanément les deux stéréoisomères du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle. Dans ces réactions, il se forme également un ester saturé, le dibromo-2,3 butanoate d'éthyle, et de très faibles quantités de bromo-2 butène-2 oate d'éthyle trans antérieurement décrit (35). Il est d'ailleurs possible d'obtenir sélectivement ce dernier composé en réalisant la même addition en présence de peroxyde de benzoyle.

Signalons enfin que le bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans s'isomérisse en composé cis sous l'influence de la lumière solaire.

IV - SYNTHESE des NITRILES et ESTERS β -HALOGENOCROTONIQUES (I) et β -HALOGENOVINYLA- CETIQUES (II) α -DEUTERIÉS

Pour la réalisation de nos études cinétiques, nous avons été amené à envisager la synthèse des dérivés β -halogénocrotoniques (I) et β -halogénovinylacétiques (II) α -deutériés. A l'exception du chloro-3 deutério-2 butène-2 nitrile, préparé par transposition du nitrile β -chlorovinylacétique α -deutérié, tous les esters et nitriles de structure crotonique, deutériés sur le carbone 2, s'obtiennent directement par addition de chlorure ou de bromure de deutérium au butyne-2 nitrile ou au butyne-2 oate d'éthyle. Leur analyse par R.M.N. indique qu'ils contiennent plus de 98% de deutérium sur le carbone 2.



Les nitriles et esters vinylacétiques α -deutériés se préparent en réalisant des additions identiques au nitrile ou à l'ester allénique de structure (IV).



Ils ne contiennent théoriquement pas plus de 50% de deutérium sur le carbone 2. Dans quelques cas, l'analyse par R.M.N. montre la présence de mélanges contenant essentiellement les deux dérivés :



- de préciser la géométrie des produits éthyléniques formés en fonction de la quantité de nucléophile ajoutée pour la catalyse de la réaction.

- de déceler les phénomènes de transposition $(VI) \rightleftharpoons (V)$ ou d'isomérisation $cis \rightleftharpoons trans$ qui pourraient survenir plus ou moins rapidement dans le mélange réactionnel sous l'influence des bases ou qui seraient provoqués ultérieurement par effet thermique.

II - ANALYSE des MELANGES de PRODUITS d'ADDITION.

La chromatographie en phase vapeur a été choisie comme technique d'analyse car elle nous permet simultanément par simple prélèvement dans le milieu à des temps quelconques :

- de suivre l'évolution du rapport cis/trans des produits éthyléniques dans le mélange réactionnel.
- d'apprécier la vitesse de la réaction par les variations relatives de l'intensité des pics du produit initial et des composés d'addition.
- de détecter toute transposition initiale du substrat.
- de mettre en évidence la formation éventuelle d'autres composés (dérivés saturés résultant d'une di-addition par exemple).

Une détermination convenable, par C.P.V., des pourcentages d'isomères cis et trans dans un mélange donné implique un étalonnage préalable de l'appareil. Cette opération a été réalisée au moyen de mélanges de composition connue obtenus directement par pesée d'isomères purs.

Il faut d'autre part être assuré que les produits d'addition crotoniques ne subissent pas d'isomérisation notable durant leur séjour dans l'appareil. Il en est bien ainsi : l'analyse d'un mélange donné, soit sur une même colonne à deux températures, soit encore sur deux colonnes de phases stationnaires différentes, conduit à des résultats concordant dans les limites de précision de la méthode.

Dans les mêmes conditions d'analyse, les composés de structure vinylocétique (VI) subissent par contre une légère transposition en isomères crotoniques.

Dans la mesure du possible, les produits d'addition ont été isolés du mélange réactionnel et analysés finalement par C.P.V. et par R.M.N. ; l'accord entre les deux méthodes s'est toujours révélé satisfaisant. La comparaison de ce dernier résultat avec ceux obtenus avant séparation permet alors d'apprécier l'importance des phénomènes d'isomérisation ou de transposition qui peuvent survenir lors de l'isolement des produits (reprise du mélange réactionnel à l'eau, distillation, etc...).

Seuls quelques dérivés de type (VI) se transposent notablement en présence d'eau ; en revanche, la plupart des composés d'addition ne sont pas insensibles au chauffage prolongé et relativement intense requis pour les distiller. Dans les études stéréochimiques, nous avons donc été amené à renoncer, le plus souvent, à la purification de ces produits ; les spectres de R.M.N. sont alors enregistrés, après élimination du solvant, sur des mélanges bruts. Une chromatographie en phase vapeur indique la nature et l'importance des impuretés éventuellement présentes ; d'ailleurs, l'estimation par R.M.N. des pourcentages d'isomères cis-trans n'est pas contrariée par la présence de petites quantités d'autres composés.

III - ADDITIONS au BUTYNE-2 NITRILE

Nous avons étudié les additions d'éthanol, de phénol, de phénethiol et d'éthanethiol au butyne-2 nitrile à différentes concentrations de la base conjuguée du thiol (ou du phénol) additionné. Nous avons généralement utilisé un rapport molaire thiol (ou phénol) / nitrile égal à 1,1. Cependant, dans la réaction avec l'éthanol, ce rapport est beaucoup plus élevé, cet alcool constituant alors à la fois le réactif et le solvant.

Dans les tableaux qui suivent (n° 4 à 7), la composition du mélange des produits d'addition sera toujours exprimée en pourcentage d'isomère cis (V). Les résultats figurant sur la première ligne (1) correspondent à une analyse effectuée lorsqu'environ 70% du nitrile initial a réagi. Les valeurs indiquées sur la seconde ligne (2) ont été enregistrées au moins 24 heures plus tard : elles correspondent à des produits isolés chaque fois que la séparation ne perturbe pas la distribution cis-trans dans le mélange final.

Il est établi que la réactivité d'une double liaison vis à vis d'agents nucléophiles est inférieure à celle d'une triple liaison située en même position (33). L'addition nucléophile à un acétylénique doit donc mener plus facilement à un dérivé éthylénique qu'à un produit saturé. Nos résultats confirment ce point de vue.

Cependant, lorsque la concentration en base est très élevée (1,25 M.) la chromatographie en phase vapeur permet de déceler, à côté des éthoxy-3 butène-2 nitriles, la présence d'un nouveau composé. Celui-ci pourrait correspondre à la fixation de deux molécules d'éthanol sur le butyne-2 nitrile.

Ce produit n'a pu être isolé, tous les essais de séparation entraînant invariablement sa destruction complète. Il est cependant permis de supposer qu'il correspondrait à un diéthoxybutane nitrile car sa décomposition s'effectue avec production d'éthoxy-3 butène-2 nitriles.

Dans tous les autres cas, cette double addition ne paraît pas avoir lieu ; il est vrai que les conditions opératoires utilisées peuvent être considérées comme défavorables à l'obtention d'un dérivé diéthoxylé. La formation de tels composés nécessite souvent un chauffage prolongé en présence de quantités importantes d'éthylate de sodium (46).

B) Addition de phénol.

Deux phénoxy-3 butène-2 nitriles cis et trans (V, Y=CN, B=C₆H₅O⁻) résultent de l'addition de phénol au butyne-2 nitrile (tableau n°5).

- Tableau n°5 -

--:--:--:--:--:--:--

Addition de C₆H₅OH au butyne-2 nitrile en présence de C₆H₅O⁻ dans
C₂H₅OH.

C ₆ H ₅ O ⁻ M.	0,4	0,125	0,05	0,02	0,01	< 0,005
(I) % cis(<u>V</u>)	90	76	61	54	52	-
(2) "	90	72	58	51	48	-

La conclusion précédente, valable pour les réactions des thiols, ne nous paraît pas devoir être étendue à l'addition du phénol au butyne-2 nitrile. Nous avons établi que dans les conditions apparemment les plus favorables au déroulement et à l'observation d'un processus de trans-addition, la réaction demeure fort éloignée de la stéréospécificité et ne conduit qu'à un mélange à parties égales d'isomères cis et trans. Il n'y a aucune raison particulière de supposer qu'une addition trans se déroule et qu'elle ne soit pas détectée par suite de l'isomérisation trop rapide du produit d'addition primaire ; bien au contraire, nous avons montré que les dérivés phénoxylés trans étaient relativement plus stables, et partant plus faciles à détecter, que les autres composés d'addition de même configuration.

Il semble donc possible que l'addition se déroule ici selon deux processus de cis et trans addition. Cette éventualité a déjà été envisagée (41, 47) pour des additions de phénols, mais il ne semble pas prudent de s'appuyer sur de telles données pour étayer une simple hypothèse : en effet, les réactions se rapportant aux deux dernières références ont été menées dans des conditions opératoires qui doivent conduire, selon toute probabilité, à des mélanges cis-trans.

Cependant, la suggestion précédente ne doit pas, non plus, être rejetée parce que certains auteurs ont observé des additions stéréospécifiques de phénols à des acétyléniques (43, 44). Nous pensons seulement que la question mériterait un examen plus approfondi.

Il reste finalement à discuter le cas de l'addition d'éthanol au butyne-2 nitrile. De nombreuses fixations d'alcools à des acétyléniques ont été décrites : la plupart d'entre elles semblent s'effectuer sélectivement en trans (41, 45) ; d'autres conduisent à des mélanges (46) ou s'accompagnent d'une transposition (48).

Nos résultats indiquent qu'à la plus faible concentration en ions éthylate indispensable au déroulement de la réaction, on obtient un mélange à 70% d'isomère trans qui ne subit aucune évolution dans le temps. Nous avons également établi que l'éthoxy-3 butène-2 nitrile trans ne s'isomérisait pas si la concentration de la base était inférieure à 0,01 M. Il est donc vraisemblable que l'addition d'éthanol au butyne-2 nitrile s'effectue préférentiellement, mais non sélectivement, en trans.

IV - ADDITIONS au BUTYNE-2 OATE d'ETHYLE.

A) - Addition d'éthanol.

L'addition d'éthanol au butyne-2 oate d'éthyle conduit toujours, indépendamment de la concentration en ions éthylate, à un seul et même éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle ($\underline{V}$, $Y=CO_2C_2H_5$, $B=C_2H_5O$) obtenu antérieurement par diverses méthodes (5, 53 à 56).

La configuration cis de ce dérivé éthoxylé sera établie dans la suite (p. 56). La fixation d'éthanol sur l'ester acétylénique paraît donc mettre en jeu un processus de cis-addition stéréospécifique. On ne peut cependant exclure l'éventualité d'un mécanisme de trans-addition ; le composé primaire trans initialement formé s'isomériserait alors trop rapidement pour qu'il soit possible de le mettre en évidence au cours de la réaction.

B) - Addition d'éthanethiol et de phènethiol.

La stéréochimie de ces additions est tout à fait comparable à celle des fixations de thiols au butyne-2 nitrile. A des concentrations en nucléophile inférieures à 0,02 M., les réactions sont pratiquement stéréospécifiques et donnent naissance à l'éthylthio-3 ou au phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans ($\underline{V}$, $Y=CO_2C_2H_5$, $B=C_2H_5S$, C_6H_5S) précédemment décrits (5,11). L'isomère cis devient rapidement le constituant principal du mélange final lorsque la concentration en nucléophile devient très supérieure à la valeur précédente.

De telles réactions évoluent donc par un processus d'addition trans stéréospécifique, la formation des dérivés cis devant être imputée à des phénomènes d'isomérisation provoqués par les agents basiques.

V - ADDITIONS au BUTADIENE-2,3 NITRILE .

L'addition d'alcools et de thiols au butadiène-2,3 nitrile a été antérieurement réalisée par KURTZ (21) dans des conditions opératoires assez imprécises. Les produits de réaction étaient uniformément de structure crotonique et leur géométrie n'était pas établie. Nous avons donc été incité à reprendre cette étude.

A) Addition d'éthanol et de phénol.

Les additions d'éthanol et de phénol au butadiène-2,3 nitrile mènent à des produits de structure crotonique (V), les éthoxy-3 et phénoxy-3 butène-2 nitriles cis et trans (V, $Y=CN$, $B=C_2H_5O$, C_6H_5O) (tableaux n°8 et 9).

- Tableau n° 8 -

Abstract

Addition de C_2H_5OH au butadiène-2,3 nitrile en présence de $C_2H_5O^-$.

C ₂ H ₅ O ⁻ M.	1,25	0,125	0,02	0,01	0,007	< 0,007
(I) % cis (V)	82	78	59	37	30	-
(2) "	87	85	74	38	32	-

- Tableau n° 9 -

Addition de C_6H_5OH au butadiène-2,3 nitrile en présence de $C_6H_5O^-$
dans C_2H_5OH .

$C_6H_5O^-$ M.	1,25	0,125	0,02	0,01	< 0,01
(I) % cis (V)	100	88	78	70	-
(2) "	100	89	73	72	-

La comparaison entre ces deux tableaux et ceux relatifs aux mêmes additions au butyne-2 nitrile (tableaux n°4 et 5) fait ressortir l'identité de ces réactions ; les différences observées dans les pourcentages ne dépassent pas, dans bien des cas, les erreurs expérimentales.

Au cours de ces additions, on peut facilement mettre en évidence la formation intermédiaire de butyne-2 nitrile. Bien plus, lorsque la concentration en ions éthylate devient trop faible pour catalyser efficacement l'addition

Il a donc été impossible d'obtenir le phénylthio-3 butène 3 nitrile parfaitement pur ; cependant sa structure a pu être établie avec certitude par R.M.N..

L'éthylthio-3 butène-3 nitrile se transpose sous l'influence d'agents basiques en donnant naissance à un mélange de dérivés crotoniques où l'isomère cis prédomine (80 à 90%), mais sa relative stabilité à la chaleur ou en présence d'eau permet de l'isoler à l'état pur.

C) - Discussion.

1°) Addition d'éthanol et de phénol .

Dans le cas des additions d'éthanol ou de phénol au butadiène-2,3 nitrile, on peut noter :

- la concordance des pourcentages en produits cis et trans, obtenus à différentes concentrations en nucléophile, avec ceux qui ont été enregistrés dans les additions de réactifs identiques au butyne-2 nitrile.

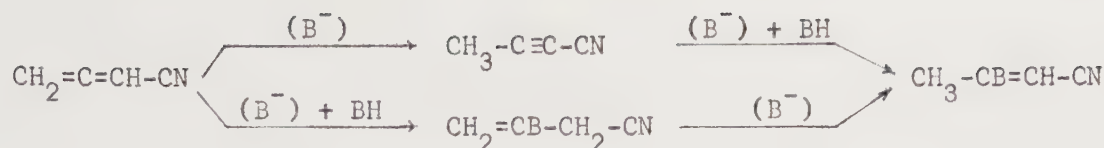
- le même phénomène d'isomérisation trans $\longrightarrow$ cis des dérivés crotoniques.

- la présence du butyne-2 nitrile au cours de ces additions et la possibilité de l'isoler dans des circonstances particulières.

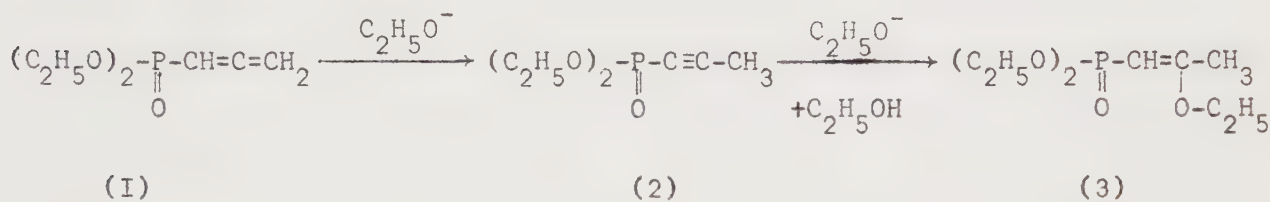
Si l'on tient compte également de la facilité de la transposition du butadiène-2,3 nitrile en butyne-2 nitrile, ces faits indiquent clairement que de telles additions se déroulent en deux étapes : la première vraisemblablement la plus rapide, est une isomérisation classique de type allénique-alcyne-2, l'addition d'alcool au produit acétylénique s'effectuant dans un stade ultérieur.



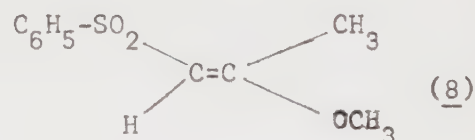
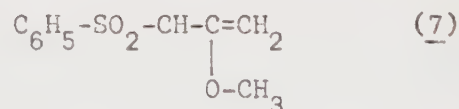
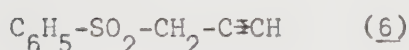
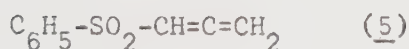
Dans le cas de l'addition du phénol, nous envisageons la possibilité d'une addition simultanée au butadiène-2,3 nitrile et au butyne-2 nitrile afin de tenir compte de la présence probable de phénoxy-3 butène-3 nitrile dans le mélange final.



Les résultats précédents semblent s'accorder parfaitement avec ceux de STURTZ (49). Cet auteur a montré que l'addition d'éthanol à l'allénylphosphonate de diéthyle (I) s'effectuait par un intermédiaire acétylénique (2). La configuration du produit final (3) de structure crotonique n'a pas été précisée.



L'addition de méthanol aux sulfones acétyléniques (4, 6) et allénique (5) a été étudiée par STIRLING (48). La fixation de cet alcool sur les trois sulfones isomères, sous l'influence de méthylate de sodium N/100, conduit au seul composé (7) ; par contre, si la concentration de ce réactif est plus élevée (1 N.), les deux sulfones (7, 8) se forment simultanément (la configuration du produit 8 est celle d'un dérivé cis dans notre terminologie).



Les structures des sulfones (7) et (8) sont respectivement identiques à celles des composés vinylacétiques (VI) et crotoniques cis (V)

En accord avec nos résultats, il apparaît que la configuration dans laquelle le méthyle et l'hydrogène sont en position trans est thermodynamiquement la plus stable. Par contre, la sulfone (7) semble se transposer bien moins facilement que les composés vinylacétiques (VI, $B=C_2H_5O$, C_6H_5O) que nous n'avons jamais pu mettre en évidence ou isoler.

Nos résultats diffèrent essentiellement de ceux de STIRLING par la structure des produits d'addition. Cet auteur obtient des composés de type (7 = VI) ; nous observons pour notre part, la formation de dérivés (8 = V).

Ces données ne sont qu'apparemment contradictoires. Les divergences observées tiennent uniquement au fait que la sulfone acétylénique (4) se transpose en sulfone allénique (5) sous l'action des bases ; au contraire, dans les mêmes conditions, c'est le butadiène-2,3 nitrile qui donne naissance au nitrile acétylénique.

2°) Addition de thiols.

Les résultats obtenus aux faibles concentrations en nucléophile indiquent que l'addition du thiol s'effectue directement sur la double liaison centrale de l'allénique. Dans les composés de ce type, porteurs d'un groupement attracteur, le groupement B^- se fixe sur le carbone 3 qui est toujours polarisé positivement (51).



On peut être tenté d'expliquer la présence dans les mélanges de petites quantités de dérivés crotoniques (V) par l'intervention d'une addition de thiol au butyne-2 nitrile formé par transposition primaire du substrat allénique. Un mécanisme de ce type entre en jeu pour les additions d'alcool au butadiène-2,3 nitrile.

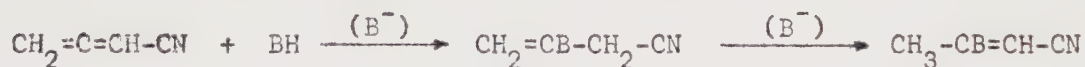
L'absence reconnue de butyne-2 nitrile dans ces réactions va à l'encontre d'une telle supposition. En dépit de la sensibilité des méthodes analytiques, on peut concevoir que le butyne-2 nitrile, éventuellement formé, n'ait pas été détecté. Cela semble cependant fort peu probable. La mise en évidence d'un tel intermédiaire acétylénique doit, en effet, être très facile,

car les alcynes-2 sont moins réactifs, et partant plus stables, dans ces réactions que leurs isomères alléniques (3, 48, 52).

D'autre part, si les produits crotoniques formés résultaient d'une addition au butyne-2 nitrile, leur configuration devrait être trans. Puisque les dérivés conjugués obtenus sont principalement sous forme cis, l'hypothèse avancée peut être définitivement rejetée.

La formation de produits crotoniques doit donc être attribuée à une faible transposition primaire du produit vinylacétique ; celle-ci rend compte de la distribution cis-trans dans le mélange et de l'absence de nitrile acétylénique.

Aux fortes concentrations en nucléophile, bien que la nature et la configuration des produits formés soient compatibles avec une addition au butyne-2 nitrile, il est raisonnable d'admettre que l'addition s'effectue encore directement sur le butadiène-2,3 nitrile. Cette réaction est suivie d'une transposition rapide en dérivés crotoniques de telle sorte que le produit intermédiaire vinylacétique ne peut être détecté. L'absence de butyne-2 nitrile au cours de ces réactions est un indice en faveur de cette hypothèse.



Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux de STIRLING (48) relatifs à des additions de thiols à des sulfones allénique ou acétyléniques.

VI - ADDITIONS au BUTADIENE-2,3 OATE d'ETHYLE (IVb)

A) Addition d'éthanol.

EGLINTON (25) a établi que l'addition d'éthanol au butadiène-2,3 oate d'éthyle pouvait conduire, soit à un éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle (p.56), soit au diéthoxy-3,3 butanoate d'éthyle.

Dans les conditions opératoires que nous utilisons, seul le composé éthylénique prend naissance. Par ailleurs, aucune transposition de l'ester allénique en butyne-2 oate d'éthyle ne semble se produire.

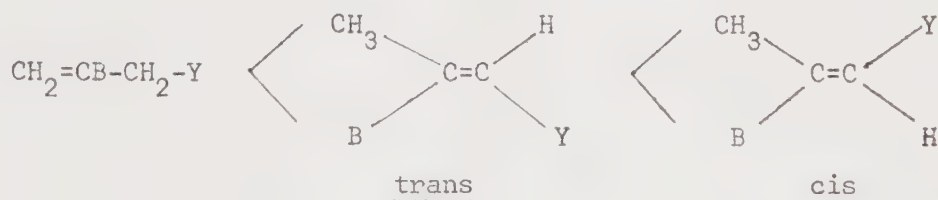
L'addition du thiol s'effectue donc directement sur le butadiène-2, 3 oate d'éthyle.

VII - CONCLUSION

Cette étude préliminaire nous a permis de dégager un certain nombre de résultats nouveaux sur les additions nucléophiles à des composés alléniques et sur la manière dont elles s'effectuaient. Elle est intéressante à d'autres titres dans le cadre que nous nous sommes fixé. Elle nous a ainsi permis de synthétiser par une voie particulière les couples de composés de structure (V) et un certain nombre de dérivés de type (VI).

On doit s'attendre à ce que ces produits prennent naissance dans les réactions de substitution nucléophile sur les nitriles et esters crotoniques (I) et vinylacétiques (II). Leur isolement et leur identification préalables ne pouvaient que faciliter les recherches ultérieures.

De plus, cette étude fait nettement ressortir que de nombreuses transpositions ou isomérisations des intermédiaires d'élimination ou des produits de réaction sont susceptibles d'intervenir sous diverses influences ; elle permet aussi d'apprécier les stabilités relatives des différents composés de types (V) et (VI) qui, de ce point de vue, paraissent se classer de la manière suivante :



Il est aussi parfaitement clair que tous les résultats enregistrés dans l'étude stéréochimique des additions aux composés acétyléniques et alléniques sont essentiellement influencés par la concentration en nucléophile. Par suite, la stéréochimie des réactions de substitution, dans le cas où elles s'effectueraient par un mécanisme d'élimination-addition, risque d'être perturbée, comme l'addition à l'acétylénique, par des phénomènes secondaires d'isomérisation. On doit s'attendre aux mêmes complications pour les substitutions directes effectuées en présence d'un excès de base.

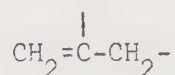
En conséquence, si l'on désire obtenir un schéma représentatif de la stéréochimie de la substitution nucléophile, susceptible d'autoriser des déductions valables sur le mécanisme, il est indispensable d'opérer dans des conditions expérimentales telles que le nucléophile soit constamment en défaut par rapport au substrat ; ainsi, aucune isomérisation ou transposition des produits cinétiques ne pourra intervenir au cours de la réaction qui les crée ou postérieurement à celle-ci.

— 9 —

Bien que les mécanismes d'addition soient différents dans les deux cas, la formation d'un composé vinylacétique doit toujours être attendue.

C) Spectrographie I.R.

Dans les spectres I.R. des composés vinylacétiques, la présence d'un certain nombre de raies caractéristiques du groupement vinyle $\text{CH}_2=\text{C}$ et du groupement méthylène- CH_2- peuvent théoriquement permettre l'identification du squelette :



Pour le groupement vinyle $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$, les vibrations caractéristiques se situent (57) vers :

3095-3075 cm^{-1}	: vibration de valence (Stretching)
1420-1410 cm^{-1}	: déformation dans le plan du système $\text{CH}_2=$
895-855 cm^{-1}	: déformation hors du plan du système $\text{CH}_2=$

En ce qui concerne le groupement méthylène, deux absorptions se placent vers 2920 et 1465 cm^{-1} .

Il est bien évident cependant que la présence de substituants sur une telle structure amène des perturbations ; celles-ci peuvent entraîner une variation de la valeur de la fréquence théorique dans des limites plus ou moins bien connues.

D'autre part, certaines fréquences de vibration du groupement méthylène ou du système $=\text{CH}-$ se situent sensiblement dans les mêmes régions du spectre de sorte que la différenciation de deux structures vinylacétique ou crotonique est difficile sur cette seule base.

Fort heureusement, les fréquences de vibration de la double liaison et des groupements carbonyle et nitrile sont susceptibles de contribuer efficacement à l'établissement de la structure. Dans des molécules non conjuguées de type vinylacétique, ces bandes apparaissent vers :

1640 cm^{-1}	: >C=C<
1740 cm^{-1}	: >C=O
2250 cm^{-1}	: $-\text{C}\equiv\text{N}$

Les résultats, résumés dans le tableau n° 13, ne sont parfaitement significatifs que pour les fréquences éthylénique, carbonyle, nitrile et $\text{CH}_2=$ (déformation dans le plan et hors du plan).

- Tableau n° 13 -
-:-:-:-:-:-:-

Nombres d'onde des bandes d'absorption I.R. caractéristiques
pour les composés de structure vinylacétique $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}_2-\text{Y}$ et
 $\text{CH}_2=\text{CB}-\text{CH}_2-\text{Y}$.

X=Cl Y=CN	X=Cl Y=CO ₂ Et	X=Br Y=CN	X=Br Y=CO ₂ Et	B=EtS Y=CN	B=PhS Y=CN	B=EtS Y=CO ₂ Et	B=PhS Y=CO ₂ Et	Attribution
3120	3115	3086	3048	3077	3068	3090	3053	$\text{CH}_2=$ Stretching
2940	2958	2913	2906	2924	2930	2932	2935	$-\text{CH}_2-$ Stretching
2255		2247		2256	2260			$-\text{C}\equiv\text{N}$
	1748		1742			1740	1737	$>\text{C}=\text{O}$
1640	1648	1640	1624	1628	1620	1640	1644	$>\text{C}=\text{C}<$
	1468		1461	1463	1442	1463	1477	$-\text{CH}_2-$
1410	1395	1412	1406	1400	1418	1396	1395	$\text{CH}_2=$ déform. dans le plan
900	895	905	900	902	903	918	918	$\text{CH}_2=$ déform. hors du plan

D'autre part, il est connu que la conjugaison de deux doubles liaisons éthyléniques abaisse la fréquence I.R. de chacune d'entre elles. Les mêmes dépressions se retrouvent systématiquement lorsque la conjugaison s'établit cette

fois entre un système éthylénique et la liaison multiple d'un groupement carbonyle ou nitrile (58). Cette dépression d'importance variable et le plus souvent influencée par la nature des substituants portés par la double liaison >C=C< est généralement suffisamment grande pour qu'il soit possible de différencier, sans ambiguïté, deux systèmes conjugué et non conjugué.

Cette remarque est donc utilisable aussi bien pour l'établissement des structures vinylacétique que crotonique.

Le tableau n°14 fait ressortir qu'à une exception près les fréquences de vibration des groupements éthylénique, carbonyle et nitrile apparaissent à des valeurs plus élevées pour les composés auxquels est attribuée la structure vinylacétique que pour leurs isomères crotoniques trans ; la même comparaison des produits non conjugués avec ceux de la série cis-crotonique mettrait en évidence des différences encore plus accentuées et autoriserait une conclusion identique.

- Tableau n° 14 -

Comparaison des nombres d'onde des bandes d'absorption >C=C< , >C=O et $\text{-C}\equiv\text{N}$ dans (II) : $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}_2-\text{Y}$ ou $\text{CH}_2=\text{CB}-\text{CH}_2-\text{Y}$ et (I) : $\text{CH}_3-\text{CX}=\text{CH}-\text{Y}$ trans ou $\text{CH}_3-\text{CB}=\text{CH}-\text{Y}$ trans.

	$\nu \text{-C}\equiv\text{N cm}^{-1}$		$\Delta \nu$	$\nu \text{>C=O cm}^{-1}$		$\Delta \nu$	$\nu \text{>C=C< cm}^{-1}$		$\Delta \nu$
	II	I		II	I		II	I	
X=Cl Y=CN	2255	2222	33				1640	1634	6
X=Br Y=CN	2247	2222	25				1640	1623	17
B=SEt Y=CN	2256	2226	30				1628	1595	33
B=PhS Y=CN	2260	2212	48				1620	1580	40
X=Cl Y=CO ₂ Et				1748	1721	27	1648	1637	11
X=Br Y=CO ₂ Et				1742	1725	17	1624	1639	-15
B=SEt Y=CO ₂ Et				1740	1692	48	1640	1580	60
B=PhS Y=CO ₂ Et				1737	1695	42	1644	1587	57

D- Résonance magnétique nucléaire.

Les composés de type vinylacétique (II, IV) présentent des spectres de R.M.N. relativement simples de sorte que leur structure peut être établie en toute certitude par cette technique. La présence éventuelle dans la molécule de substituants porteurs d'un groupement éthyle ou d'un noyau phényle amène certes l'apparition dans le spectre de signaux supplémentaires : elle ne constitue pas cependant une source de complication puisque de tels signaux se situent à des glissements chimiques différents de ceux qui sont propres à la structure vinylacétique.

Si l'on fait abstraction des signaux dus aux groupements substituants B et Y, les composés $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}_2-\text{Y}$ et $\text{CH}_2=\text{CB}-\text{CH}_2-\text{Y}$ doivent, en principe, présenter un spectre du type ABX_2 .

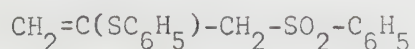
La théorie d'un tel système a été développée par ANDERSON (59) pour le dibromo-2,3 propène, par COHEN et SHEPPARD (60) et MORTIMER (61) dans le cas du dichloro-2,3 propène, par WHIPPLE (62) enfin pour divers propènes substitués en 2,3.

La partie AB du spectre comporte théoriquement douze transitions lesquelles apparaissent parfaitement sur les spectres de nos produits sous forme de deux massifs à six raies situés entre 5 et 6 10^{-6} .

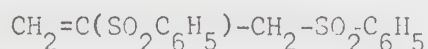
Les dix transitions prévues pour la partie X_2 se présentent condensées en deux ou quatre bandes conformément aux observations des auteurs précédemment cités ; le spectre s'analyse, en définitive, comme un système du premier ordre. Ces raies se situent entre 3 et 4 10^{-6} .

A titre d'exemple, nous donnons la reproduction des spectres des chloro-3 et bromo-3 butène-3 nitriles (figures 1 et 2).

Le tableau n° 15 rassemble les valeurs des déplacements chimiques moyens des produits vinylacétiques β -substitués que nous avons étudiés. Nous y avons également fait figurer les valeurs des glissements chimiques enregistrées par STIRLING(48) dans les spectres de deux composés de structure identique aux nôtres, le phénylthio-2 phénylsulfonyl-3 propène (9) et le diphenylsulfonyl-2,3 propène (10).



(9)



(10)

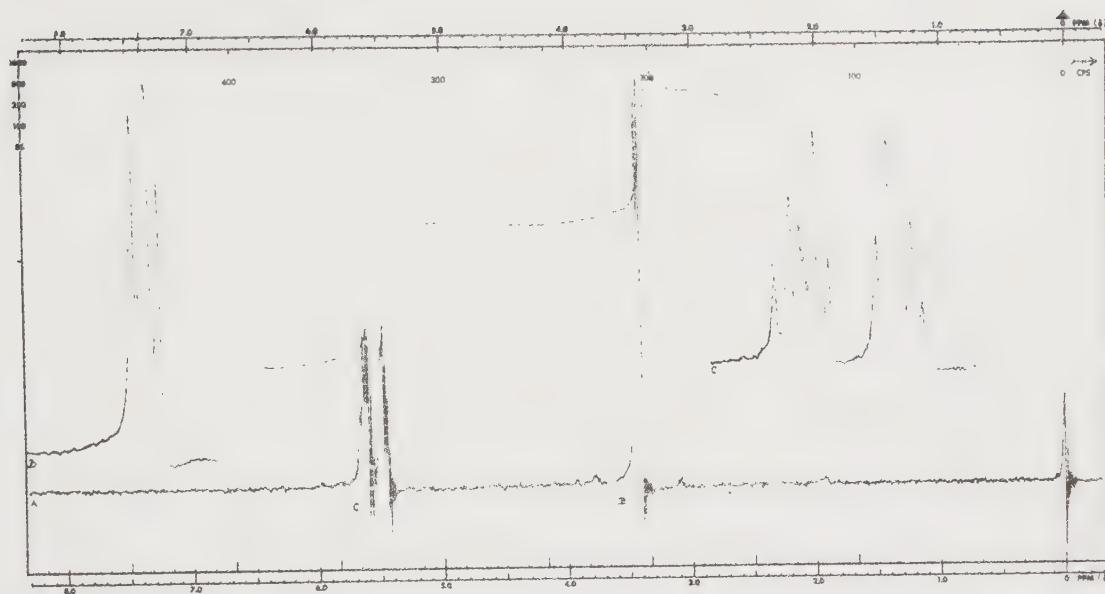


Figure N° 1 : Chloro-3 butène-3 nitrile.

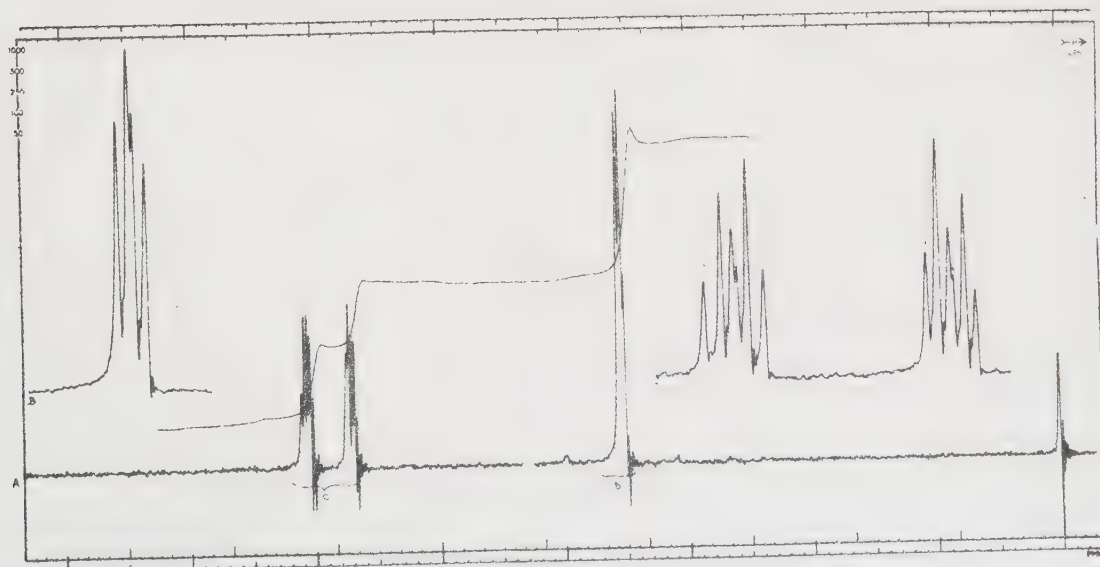
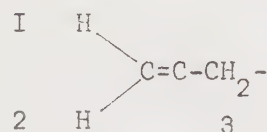


Figure N° 2 : Bromo-3 butène-3 nitrile.

- Tableau n° 15 -
-:-:-:-:-:-:-

Déplacements chimiques (δ en 10^{-6}) pour divers composés de
structure vinylacétique :



Produits	I	2	3
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	5,42	5,61	4,09
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$	5,63	6,07	4,21
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4,86	5,06	2,92
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	5,66	5,83	3,53
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CN}$	5,47	5,67	3,36
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CN}$	5,72	6,08	3,56
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SEt})-\text{CH}_2-\text{CN}$	5,04	5,49	3,18
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})-\text{CH}_2-\text{CN}$	5,32	5,61	3,12
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	5,01	5,18	3,08
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	5,58	5,78	3,42
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SEt})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	4,86	5,15	3,06
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	5,10	5,30	3,10
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SPh})-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Ph}$	5,24	5,45	3,95
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Ph}$	6,55	6,75	4,15

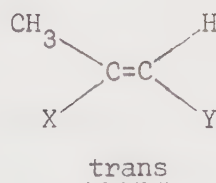
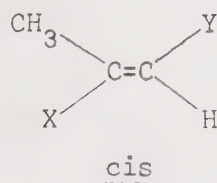
III - ETABLISSEMENT de la STRUCTURE et de la CONFIGURATION des DERIVES

Du fait de l'existence d'une conjugaison dans leur molécule, les réfractations moléculaires des composés crotoniques cis ou trans sont régulièrement plus élevées que celles de leurs isomères vinylacétiques non conjugués. Par rapport à la valeur théorique, l'exaltation de la réfraction moléculaire est le plus souvent de l'ordre de l'unité (tableau n° I6).

Dans le passé, alors que l'on ne disposait pas de moyens plus sûrs, on a souvent cherché à exploiter, pour l'assignation des configurations cis et trans, les faibles différences qui pouvaient exister entre les réfractations moléculaires mesurées pour un couple d'isomères géométriques (63). Une telle méthode, utilisée ici, conduirait à de nombreux mécomptes.

B) - Corrélations chimiques.

I°) Nitriles et esters β -halogénocrotoniques.



X = Cl, Br.

Y = CN, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Tous les nitriles et esters β -halogénocrotoniques sont obtenus exclusivement sous forme trans par addition d'une solution aqueuse d'hydracide à l'acétylénique correspondant (IIIa, IIIB), c'est à dire dans les conditions d'une addition ionique dont le caractère trans-stéréospécifique est assez souvent admis (27, 31).

D'autre part, les bromo-3 butène-2 nitriles (Ib) et les bromo-3 butène-2 oates d'éthyle (Id) cis et trans sont respectivement hydrolysables en acides bromo-3 butène-2 oïques cis et trans (1, X=Br, Y=CO₂H) dont la configuration absolue a été établie par LE NOBLE (64). Inversement, l'estérification de ces deux acides bromés permet d'obtenir à nouveau les esters de même géométrie.

Par ailleurs, l'hydrolyse des chloro-3 butène-2 nitriles cis et trans (I9) conduit à deux amides identiques à celles que l'on peut synthétiser indépendamment et sélectivement à partir des acides chloro-3 butène-2 oïques cis

et trans (I, $X=Cl$, $Y=CO_2H$) (53) dont la configuration est établie avec certitude (5, 64).

2°) Nitriles et esters crotoniques β -substitués.

Nous envisageons ici le seul problème de la géométrie des nitriles puisque celle des éthylthio-3 et phénylthio-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans est connue (5).

La stéréochimie habituelle des additions nucléophiles à la triple liaison incite à attribuer la configuration trans (B et H en trans) à l'isomère qui se forme préférentiellement dans le domaine des faibles concentrations en base, c'est à dire dans les conditions où la trans-addition primaire n'est pas perturbée par des phénomènes d'isomérisation ultérieurs.

D'autre part, nombre de composés éthyléniques $CH_3-CB=CH-Y$ sont stables dans la configuration correspondant à une disposition trans du groupement méthyle et de l'hydrogène dans la molécule (5,48) ; il en va vraisemblablement de même pour nos dérivés crotoniques β -substitués. Effectivement, ces derniers sont stables sous la forme dite "cis" dans laquelle un arrangement identique de l'hydrogène et du groupement méthyle sur la double liaison se trouve réalisé.

L'application d'un tel critère permettrait alors d'attribuer la même configuration cis au seul éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle connu.

C) - Spectrographie I.R.

Les différences observées entre les fréquences liées aux groupements éthylénique, nitrile ou carbonyle dans les composés vinylacétiques et crotoniques (tableau n° 14 p.44) ont permis d'établir la structure des premiers. Inversement elles peuvent tout aussi bien servir à prouver la nature conjuguée des seconds ; les abaissements de fréquences qui se produisent pour ces dérivés crotoniques et qui varient d'ailleurs d'un isomère à l'autre sont le plus souvent caractéristiques.

Afin de préciser leur configuration, on a souvent cherché à exploiter l'écart de fréquence, propre à un groupement donné, qui apparaît entre deux isomères cis et trans. Selon certains auteurs (65, 66), il existe une différence pouvant aller jusqu'à 10 ou 15 cm^{-1} entre les nombres d'onde des bandes

d'absorption éthyléniques d'un couple d'isomères géométriques, la valeur la plus basse étant attribuée à l'isomère cis. Les fréquences relatives aux groupements carbonyle et nitrile peuvent être également sujettes à des déplacements analogues.

Cependant, l'importance de ces écarts est susceptible d'être influencée par la nature des substituants fixés sur la double liaison. En conséquence, l'attribution définitive d'une configuration sur cette seule base est d'autant plus incertaine que l'on doit apprécier des déplacements de raies souvent extrêmement faibles, parfois de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Toujours dans le même but, on peut également tirer partie des variations éventuelles d'autres fréquences. Ainsi VERNON (5) a observé, dans le spectre du chloro-3 butène-2 oate d'éthyle cis, la présence d'une bande intense à 917 cm^{-1} remplacée par deux faibles absorptions aux environs de 950 cm^{-1} dans celui de l'isomère trans. Ce phénomène se reproduit dans les spectres des éthylthio-3 et phénylthio-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans.

Enfin, les spectres de la plupart des dérivés crotoniques β -substitués présentent une forte bande d'absorption dans la zone $810\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la déformation hors du plan du système =C-H ; celle-ci se situe à une fréquence plus basse dans le spectre de l'isomère trans.

Le tableau n°17, résumant l'ensemble de nos résultats, appelle quelques remarques :

- les fréquences éthyléniques se situent régulièrement à des valeurs plus élevées pour les isomères trans, sauf dans le cas des éthylthio-3 et phénylthio-3 butène-2 nitriles ; ce dernier résultat ne doit cependant pas surprendre puisque l'on note une inversion identique dans les fréquences des esters homologues.

- La comparaison des fréquences attribuées au groupement nitrile ne permet de tirer aucune conclusion.

- l'étude des spectres dans la région $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ permet des constatations intéressantes, mais les phénomènes observés dans le cas des esters ne se reproduisent pas avec la même régularité pour les nitriles.

En conséquence, l'établissement de la configuration des dérivés crotoniques β -substitués, par spectrographie I.R., s'avère fort aléatoire ; les résultats ainsi obtenus demandent à être confirmés par une autre méthode.

D)- Résonance magnétique nucléaire.

Le spectre de R.M.N. d'un composé crotonique (I ou V) se réduit à deux signaux, si l'on fait abstraction de ceux qui pourraient être dus à la présence des substituants Y et B sur la double liaison.

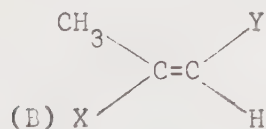
Les protons du groupement méthyle, couplés au proton du groupement vinyle, donnent un doublet d'intensité 3.

Le proton du groupement vinyle, lui même couplé aux trois protons méthyliques, fournit un quadruplet de raies très rapprochées d'intensité 1.

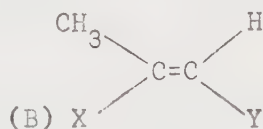
Ces signaux, plus ou moins déplacés suivant la nature des substituants X, B et Y se situent :

- entre 2 et 3 10^{-6} pour le doublet du méthyle.
- entre 5 et 6 10^{-6} pour le quadruplet du proton vinyle.

Pour les composés crotoniques existant sous deux formes isomères, on peut attendre certaines variations dans les spectres de R.M.N. en fonction de la position cis ou trans de l'hydrogène par rapport au groupement méthyle.



cis (CH_3 et H en trans)



trans (CH_3 et H en cis)

Ces différences peuvent se manifester tant sur les glissements chimiques que sur la constante de couplage $J_{\text{CH}_3-\text{H}}$. La méthode exige toutefois, puisqu'elle est essentiellement comparative et basée sur des déplacements ou couplages relatifs, que les deux stéréoisomères puissent être préparés.

On peut alors fixer la position de chaque substituant dans la molécule et établir ainsi la configuration absolue d'un couple d'isomères.

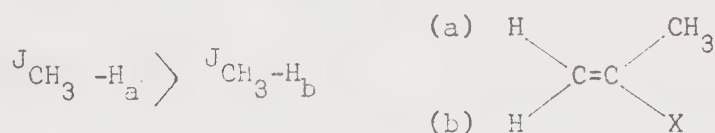
De nombreux auteurs (5, 67 à 74) ont noté un déplacement du signal du proton méthylique vers les champs faibles pour les produits de configuration cis par rapport à leurs isomères trans.

Ainsi, les différences de glissement chimique du proton méthylique pour quelques couples d'isomères de configurations connues varie entre 0,10 et $0,67 \cdot 10^{-6}$. (tableau n° 18 - composés signalés par un astérisque). Pour les composés que nous avons étudiés, l'existence d'écarts analogues permet d'établir définitivement leur géométrie (tableau n° 18).

La configuration d'un couple d'isomères crotoniques peut être également précisée par l'examen des glissements chimiques du signal du proton vinylique. Ce signal est généralement plus déplacé vers les champs faibles dans le spectre du dérivé trans (tableau n° 18) ; on note cependant quelques cas d'inversion de telle sorte que ce dernier critère paraît moins sûr que le précédent.

Enfin la constante de couplage $J_{\text{CH}_3-\text{H}}$ des isomères crotoniques trans (tableau n° 18) est toujours supérieure ou égale à celle des dérivés cis.

Une étude des spectres de différents propènes substitués $\text{CH}_3-\text{CX}=\text{CH}_2$ a conduit WHIPPLE (75) à attribuer la plus grande constante de couplage $J_{\text{CH}_3-\text{H}}$ à l'hydrogène et au méthyle en cis ; ainsi :



Nos résultats viennent à l'appui de cette conclusion puisque l'hydrogène et le groupement méthyle sont en position cis dans les isomères crotoniques trans.

Ainsi la résonance magnétique nucléaire nous permet de déterminer avec certitude la configuration de tous les couples d'isomères crotoniques. Nous avons précédemment indiqué que la méthode utilisée, essentiellement comparative, ne permettait pas, en principe, d'assigner une géométrie à un composé tel que l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle obtenu sous une seule forme. En fait, la configuration de cet ester peut être précisée en examinant l'influence de la nature du substituant porté par le carbone 3 sur la valeur des déplacements chimiques δ_{CH_3} et δ_{H} .

Dans une étude consacrée aux spectres de R.M.N. de quelques esters crotoniques β -substitués, PIZEY et TRUCE (76) ont montré que les signaux des protons méthyliques et du proton vinylique étaient déplacés vers les champs forts lorsqu'augmentait le caractère mésomère (+M) du substituant en position β . Leurs résultats se trouvent pleinement confirmés par nos propres déterminations sur les nitriles et esters crotoniques.

En adoptant le classement d'INGOLD (77), l'effet (+M) diminue dans l'ordre suivant :



Expérimentalement, on constate que les glissements chimiques δ_{CH_3} et δ_{H} augmentent dans le même sens (tableau n° 19).

- tableau n° 19 -
-:-:-:-:-:-:-

Déplacements chimiques (δ en 10^{-6}) en fonction de la nature du substituant sur le carbone 3 pour les composés crotoniques (I et V).

$\text{CH}_3-\text{CB}=\text{CH}-\text{Y}$ ou $\text{CH}_3-\text{CX}=\text{CH}-\text{Y}$			B=OEt	B=SEt	X=Cl	X=Br
Y=CN	cis	δ_{CH_3}	2,12	2,25	2,43	2,67
		δ_{H}	4,33	4,89	5,53	5,80
	trans	δ_{CH_3}	1,92	2,15	2,33	2,52
		δ_{H}	4,25	5,18	5,63	5,94
Y=CO ₂ Et	cis	δ_{CH_3}	2,24	2,36	2,51	2,76
		δ_{H}	4,86	5,40	5,99	6,28
	trans	δ_{CH_3}		2,20	2,23	2,43
		δ_{H}		5,67	6,04	6,25

Ce classement permet alors de déterminer la configuration de l'éthoxy-3 butène-2 ciste d'éthyle pour lequel on trouve $\delta_{CH_3} = 2,24 \cdot 10^{-6}$ et $\delta_H = 4,86 \cdot 10^{-6}$. Si l'on respecte l'ordre indiqué par l'effet (+M), l'ester précédent est obligatoirement cis. La constante de couplage, voisine de zéro, est un autre indice favorable à la réalité d'une telle géométrie.

Ainsi l'étude par R.M.N. de l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle justifie pleinement la présomption en faveur d'une configuration cis obtenue précédemment (p.50) par la seule considération des stabilités relatives des dérivés crotoniques cis et trans.

- Tableau n° 21 -
-:-:-:-:-:-:-

Pourcentage de phénylthio-3 butène-2 nitrile cis dans les mélanges issus des réactions des ions phènethiolate avec les halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans.

Substrat	1°	2°	3°	Excès nitrile	Butyne-2 nitrile
$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN}$ cis	> 95	> 98	95	cis	-
$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN}$ trans	3	4	85	trans	-
$\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN}$ 50% cis + 50% trans		55			
$\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN}$ cis	97	96	96	cis	-
$\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN}$ trans	2	< 5	90	trans	-

La comparaison des résultats obtenus dans les substitutions de l'halogène des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans par les ions éthane-thiolate et phènethiolate fait ressortir l'identité de ces réactions.

Lorsqu'on utilise un rapport molaire nitrile/base > 1, les substitutions sont à peu près stéréospécifiques ; la configuration du nitrile initial se trouve conservée, presque toujours à plus de 95%, dans le produit de substitution et ce, indépendamment de la concentration initiale du nitrile dans le milieu.

D'autre part, l'analyse chromatographique montre que les substrats halogénés ne subissent aucune isomérisation notable sous l'influence des agents nucléophiles ; elle permet aussi de déceler la formation de butyne-2 nitrile dans la seule réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthane-thiolate.

Les réactions des ions phénethiolate et éthanethiolate avec les nitriles β -halogénocrotoniques suivent des cinétiques régulières du deuxième ordre, du premier ordre en substrat et du premier ordre en base. La vitesse est pratiquement proportionnelle à la concentration en nucléophile, le thiol en excès n'entraînant pas de variations notables de la valeur de la constante de vitesse k (7c). Nous avons vérifié, d'autre part, qu'il ne se produisait pas de réaction entre le thiol et le substrat en l'absence de base.

Dans la majorité des cas, la vitesse de la réaction ne semble être guère influencée par la géométrie du substrat, les rapports $k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}}$ variant de 0,58 à 2. ; les réactions des bromo-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans* avec les ions éthanethiolate semblent devoir se classer à part puisque l'isomère *trans* réagit 10 fois plus vite que le dérivé *cis*.

Les effets d'éléments observés sont assez peu élevés et leurs valeurs restent généralement comparables à celles obtenues pour d'autres réactions analogues présentant un même caractère stéréospécifique (7e, 7f). Cependant cet effet devient assez important en série *trans* dans les réactions avec les ions éthanethiolate :

$$\text{série trans : } k_{\text{Br}} / k_{\text{Cl}} = 33$$

C) Echange isotopique.

Les réactions des halogéno-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans* avec les ions éthanethiolate ont été effectuées dans l'éthanol deutérié contenant plus de 98 % de deutérium sur le groupement hydroxyle. Après séparation, l'analyse par R.M.N. permet de mettre en évidence la présence éventuelle de deutérium dans le produit de substitution et de déterminer les pourcentages d'échange hydrogène-deutérium, tant sur le carbone vinylique que dans le groupement méthyle terminal (tableau n° 23).

- Tableau n° 23 -

-:-:-:-:-:-:-

Echange isotopique lors des réactions des halogéno-3 butène-2
nitriles cis et trans avec les ions $C_2H_5S^-$ et $C_6H_5S^-$ dans
l'éthanol deutérié.

CH ₃ -CX=CH-CN	Nucléophile	% réaction	% d'échange dans le produit de réaction	
			sur-CH ₃	sur =CH-
X=Cl cis	EtS ⁻	100	0	0
X=Cl trans	EtS ⁻	100	0	0
X=Br cis	EtS ⁻	100	0	0
X=Br trans	EtS ⁻	100	0	50
X=Br trans	PhS ⁻	100	0	0
			% d'échange dans le substrat	
X=Br trans	EtS ⁻	40	0	0
X=Br trans	EtS ⁻	100	0	0

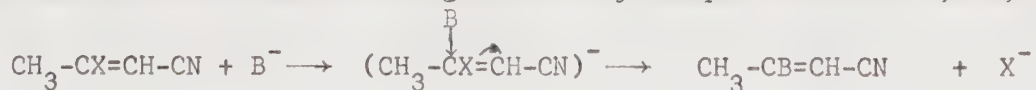
Seule la réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthanethiolate fait apparaître un échange isotopique important dans le produit de réaction. Ce résultat positif pourrait être dû à une réaction d'échange sur le carbone vinylique se déroulant plus rapidement que la substitution (p.6). Cependant, l'absence d'échange dans le produit final et, à fortiori, dans le substrat pour les trois autres réactions, indique que la vitesse de substitution paraît être généralement la plus grande. Bien plus, l'absence de tout échange isotopique dans le bromo-3 butène-2 nitrile trans, isolé du mélange réactionnel lorsque la réaction est arrêtée avant son terme, permet de rejeter définitivement cette hypothèse.

D) - Discussion.

Si l'on excepte la réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthanethiolate dont les caractères semblent assez particuliers, les études précédentes indiquent que la substitution de l'halogène des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans par les nucléophiles sulfurés :

- se déroulent avec une rétention de la configuration presque totale.
- s'effectuent à des vitesses très comparables pour les deux isomères cis et trans.
- ne donnent lieu à aucun échange isotopique dans le produit de substitution lorsque la réaction s'accomplit dans l'éthanol deutérié.

Ces résultats concordants permettent d'affirmer que de telles réactions se déroulent par un mécanisme de substitution directe identique à celui qui a été proposé antérieurement pour rendre compte de l'action des mêmes nucléophiles sulfurés sur d'autres halogénures éthyléniques activés (5, 7c, 13).



Un tel cadre réactionnel implique cependant une stéréospécificité complète de la substitution, ce qui n'est pas rigoureusement réalisé dans nos réactions où apparaissent toujours de faibles quantités d'isomère résultant d'une inversion de configuration.

Si la présence simultanée de deux isomères dans les produits finals ne peut se justifier dans l'hypothèse d'un mécanisme synchrone, elle s'interprète aisément en admettant la formation transitoire d'un carbanion doté de quelque stabilité et susceptible de se transformer par rotation (p. 80). L'intervention d'un tel intermédiaire a été invoquée pour expliquer la formation de pourcentages relativement élevés (10 à 30%) d'isomère résultant d'une inversion dans les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans avec les mêmes nucléophiles sulfurés (5).

Nos résultats expérimentaux pourraient s'interpréter d'une manière identique. En effet, les valeurs relativement faibles des effets d'élément suggèrent que la substitution évolue par un mécanisme dans lequel l'halogène s'élimine dans un stade ultérieur rapide n'influençant pas la vitesse de la réaction.

Cependant, les pourcentages de produits d'inversion obtenus dans nos réactions sont si faibles (3 à 5%) qu'il n'est pas impossible d'attribuer leur formation à de simples phénomènes d'isomérisation.

L'examen des spectres de R.M.N. et des chromatogrammes ne permet certes pas de douter de la présence effective de ces composés ; il convient toutefois de ne pas attacher une trop grande signification à la valeur des pourcentages enregistrés puisqu'ils se situent, le plus souvent, en deçà de la limite de l'erreur propre à des déterminations quantitatives par ces techniques.

D'autre part, nous avons établi, par C.P.V. notamment, que substrats et produits de substitution étaient stables dans les conditions opératoires utilisées. Une telle affirmation n'est elle-même valable que dans les limites de précision des méthodes analytiques. Or dans le cas présent, ce sont des pourcentages de l'ordre des erreurs expérimentales qui sont précisément en jeu ; il n'est donc plus permis d'exclure totalement la possibilité d'une isomérisation.

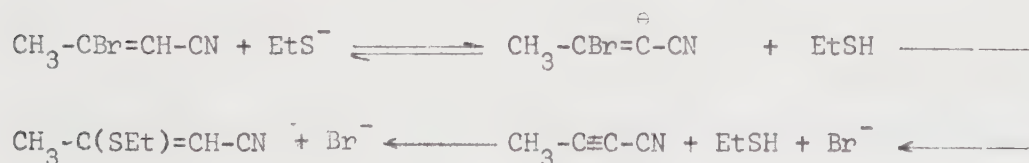
Dans cette dernière hypothèse, les faibles quantités de produits de substitution cis formés à partir des substrats de configuration trans résulteraient de l'isomérisation classique trans $\longrightarrow$ cis de 1'éthylthio-3 et du phénylthio-3 butène-2 nitrile trans.

Par contre la formation de composés trans à partir de nitriles cis se justifie moins facilement ; elle pourrait être due à une faible isomérisation cis $\longrightarrow$ trans des substrats, bien que nous n'ayons jamais pu la mettre nettement en évidence.

E) Réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthanethiolate

Dans ce cas, le déroulement pratiquement stéréospécifique de la réaction reste compatible avec un processus de substitution directe ; mais d'autres observations semblent indiquer que le schéma réactionnel doit être tout différent.

On note en effet dans cette réaction la formation d'un intermédiaire d'élimination, le butyne-2 nitrile, et la présence de deutérium dans 1'éthylthio-3 butène-2 nitrile trans issu de la substitution effectuée au sein d'éthanol deutérié. Puisqu'il est exclu que l'échange hydrogène-deutérium puisse résulter d'un équilibre acide-base entre le substrat et le solvant deutérié, les deux résultats précédents prouvent l'intervention du mécanisme d'élimination-addition dans cette substitution.



La différence assez marquée entre les vitesses de réaction des bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans avec les ions éthanethiolate constitue un argument supplémentaire en faveur d'un tel processus.

Enfin, les résultats de l'étude stéréochimique sont eux-mêmes compatibles avec un mécanisme d'élimination-addition ; l'éthylthio-3 butène-2 nitrile trans peut, en effet, provenir tout aussi bien d'une substitution directe stéréospécifique que d'une addition trans d'éthanethiol au butyne-2 nitrile.

Les halogénures vinyliques activés réagissent habituellement avec les nucléophiles sulfurés par un mécanisme de substitution directe (5, 7c, 13). A notre connaissance, nous rapportons ici le premier exemple où, sous l'influence des ions éthanethiolate, la substitution évolue par élimination-addition.

Par rapport au processus de substitution directe, on doit s'attendre à ce que le mécanisme d'élimination-addition soit favorisé (15) :

- par la plus grande facilité de l'hétérolyse de la liaison C-X.
- par l'aptitude du réactif nucléophile à attaquer le substrat sur l'hydrogène en α du groupement Y plutôt que sur le carbone porteur de l'halogène.
- par la relation trans dans le substrat des atomes X et H qui s'éliminent.

Si donc un mécanisme d'élimination-addition peut être mis en jeu dans l'une quelconque des réactions des halogéno-3 butène-2 nitriles avec les nucléophiles sulfurés, les remarques précédentes indiquent que ce processus doit intervenir précisément dans la réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthanethiolate plus basiques que les ions phènethiolate.

Les résultats expérimentaux s'accordent avec cette manière de voir : nous avons déjà établi que la réaction du nitrile bromé trans avec les ions phènethiolate s'accomplit par un mécanisme de substitution directe.

II - REACTIONS AVEC les IONS ETHYLATE et PHENATE

A)- Evolution de la réaction.

Nous venons de montrer qu'une simple variation de la basicité des réactifs sulfurés suffit à provoquer un changement du mécanisme de substitution. L'utilisation de nucléophiles oxygénés de caractère basique nettement plus marqué doit donc permettre d'observer des réactions dans lesquelles le processus d'élimination-addition va venir concurrencer fortement, ou supplanter totalement, le mécanisme de substitution directe.

Effectivement, lorsqu'on soumet les halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans à l'action des ions éthylate ou phénate, en utilisant un rapport molaire nitrile/base supérieur à 1, le seul produit finalement isolé est invariablement le butyne-2 nitrile (abstraction faite du substrat en excès). Ce nitrile acétylénique résulte globalement de l'enlèvement d'une molécule d'hydride au nitrile éthylénique initial.



Dans de telles conditions opératoires, la chromatographie en phase vapeur ne permet de détecter aucune trace d'éthoxy-3 ou de phénoxy-3 butène-2 nitriles cis et trans qui résulteraient, soit d'une substitution directe, soit d'une addition à l'acétylénique.

Pour un rapport molaire nitrile/base très légèrement supérieur à l'unité, le butyne-2 nitrile formé est susceptible de fixer lentement et faiblement l'éthanol ou le phénol. Les éthers d'énols ainsi obtenus se trouvent préférentiellement sous forme trans (70% avec EtO^-), en accord avec les résultats antérieurs relatifs aux additions d'éthanol et de phénol au butyne-2 nitrile (p. 24).

Enfin, avec un excès de base par rapport au nitrile halogéné, l'acétylénique intermédiaire s'additionne rapidement à l'éthanol ou au phénol. Par suite des phénomènes d'isomérisation, les produits de substitution obtenus sont presque exclusivement de configuration cis.

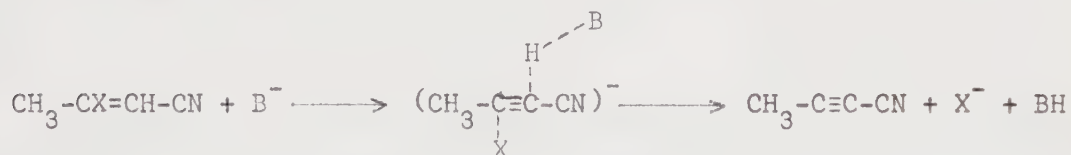
Sans qu'il soit nécessaire de recourir à des études plus approfondies, les résultats précédents prouvent que la formation éventuelle de produits de substitution dans les réactions des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans avec les nucléophiles oxygénés se fait exclusivement par élimination-addition. Cette affirmation repose sur la possibilité reconnue d'isoler à peu près quantitativement l'intermédiaire acétylénique lorsque les conditions opératoires sont convenablement choisies.

Cette étude fait également ressortir que, pour un rapport molaire nitrile/base supérieur à l'unité, l'action des ions éthylate ou phénate sur les nitriles β -halogénocrotoniques ne donne plus lieu à une substitution, mais à une élimination. Il nous a donc semblé intéressant de chercher à préciser le mécanisme de cette dernière réaction.

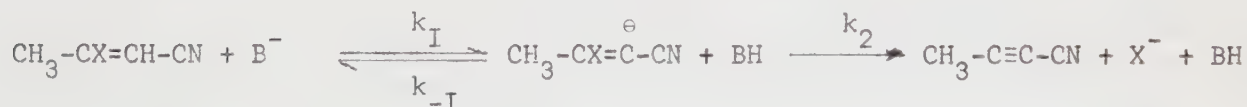
B)- Mécanisme des réactions d'élimination.

Admettant pour l'instant que ces éliminations en présence de base suivent des cinétiques régulières du deuxième ordre, elles doivent alors se dérouler suivant l'un ou l'autre des deux processus compatibles avec une telle loi de vitesse, c'est à dire :

- soit par un mécanisme concerté E2.



- soit par un processus en deux stades E1cB ; celui-ci implique la formation intermédiaire d'un carbanion vinylique qui, en équilibre avec l'éthylénique de départ, perd ultérieurement un anion pour donner l'acétylénique.



La plupart des éliminations qui conduisent aux éthyléniques, sous l'influence des bases, s'effectuent par un mécanisme synchrone.

Un atome de carbone est plus électronégatif dans l'état d'hybridation sp^2 que dans l'état sp^3 . Un carbone éthylénique doit donc, en principe, fixer et retenir plus aisément une charge négative qu'un atome de carbone saturé ; au contraire, il attirera plus difficilement une charge positive. On comprend alors pourquoi les éliminations EI, qui impliquent la formation transitoire d'un ion carbonium, ne se produisent pratiquement jamais au départ d'un éthylénique, alors qu'elles sont relativement fréquentes avec les composés saturés.

Il est alors vraisemblable que les éliminations en présence de base qui, pour les composés saturés, s'effectuent généralement par un mécanisme synchrone et occasionnellement par un processus de type E1cB, se produiront plus volontiers par l'intermédiaire d'un carbanion dans le cas des éthyléniques. Ce dernier mécanisme pourra entrer en jeu même si les exigences stériques requises pour le déroulement d'une élimination E2 se trouvent satisfaites.

Nombre d'éliminations sur des halogénures vinyliques activés $-CX=CH-Y$ auraient lieu, ainsi, par un mécanisme en deux stades (78,79). On conçoit, en effet, que la présence d'un groupement attracteur Y ($Y=CO, CO_2R, CN, etc...$) affaiblissant la liaison carbone-hydrogène, soit de nature à favoriser la formation du carbanion. L'intervention d'un mécanisme E2 est cependant établie dans quelques cas (80).

Des variantes du mécanisme E1cB sont d'ailleurs possibles (81). Ainsi la décomposition du carbanion en acétylénique peut s'effectuer à une vitesse k_2 supérieure ou comparable à celle k_{-1} qui lui permet de se reconverter en substrat. A la limite, lorsque chaque carbanion se transforme directement en produit d'élimination, le mécanisme devient identique à une élimination E2 faisant intervenir un état de transition de type E1cB. Entre un processus concerté E2 et un mécanisme en deux stades E1cB, il y a donc lieu de considérer toute une gamme de cas correspondant à des intermédiaires de réaction de stabilité variable.

La méthode qui permet de détecter un mécanisme E1cB consiste à mettre en évidence la formation transitoire du carbanion, soit par échange isotopique, soit par effet cinétique isotopique.

1°) Echange isotopique

Lorsque la vitesse de protonation k_{-1} est supérieure à la vitesse d'élimination k_2 , une partie du carbanion se reconvertit en substrat ; ce dernier se trouve donc avoir échangé son hydrogène en α de Y avec celui d'un solvant acide.

Si l'on interrompt avant son terme (au temps de demi-réaction par exemple) la réaction d'élimination dans l'éthanol deutérié d'un substrat hydrogéné, la formation intermédiaire du carbanion sera prouvée par la présence de deutérium dans le substrat restant.



Le même échange isotopique peut tout aussi bien être mis en évidence dans la réaction d'un substrat deutérié au sein d'un solvant hydrogéné.

2°) Effet cinétique isotopique

La méthode consiste à comparer les vitesses d'élimination de deux dérivés hydrogéné ou deutérié en α du groupement Y, la rupture hétérolytique de la liaison carbone-hydrogène se réalisant plus facilement que celle de la liaison carbone-deutérium.



Dans un processus E2, la rupture de la liaison carbone-hydrogène (ou carbone-deutérium) se produit dans le stade qui conditionne la vitesse globale de la réaction. On doit alors observer un effet cinétique isotopique positif, c'est à dire une certaine différence entre les constantes de vitesse des deux composés.

Dans un mécanisme E1cB, par contre, l'effet cinétique enregistré est essentiellement fonction de la stabilité du carbanion. Si un pré-équilibre s'établit, c'est à dire si $k_{-1} \gg k_2$, tout le deutérium initialement contenu dans le substrat se trouve remplacé par les protons du solvant avant même que l'élimination ne commence. Deux composés hydrogéné ou deutérié réagiront donc à la même vitesse : l'effet cinétique résultant sera nul. Mais si k_{-1} et k_2 deviennent comparables, un effet cinétique apparaîtra et celui-ci ira augmentant avec k_2 . A la limite, pour $k_2 \gg k_{-1}$, c'est à dire lorsque le mécanisme devient analogue à une élimination E2, l'effet cinétique sera maximum.

C)- Mécanisme des réactions d'élimination des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans avec les ions éthylate.

Les études que nous avons entreprises dans le but de préciser le mécanisme de ces éliminations se limitent aux réactions des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans avec les ions éthylate.

I°) - Cinétique et effet cinétique isotopique

Les constantes de vitesse des réactions des halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans, hydrogénés ou deutériés sur le carbone 2, avec les ions éthylate ont été déterminées à plusieurs températures (tableau n° 24).

Les résultats rassemblés dans le tableau n° 24 appellent quelques remarques.

Les deux chloro-3 butène-2 nitrile cis et trans réagissent à des vitesses assez peu différentes ; au contraire, en série bromé, l'isomère trans subit l'élimination beaucoup plus rapidement que le dérivé cis.

$$X=Cl : k_{trans} / k_{cis} = 2 ; \quad X=Br : k_{trans} / k_{cis} = 85$$

L'effet d'élément, assez peu marqué en série cis, devient important en série trans.

$$cis : k_{Br} / k_{Cl} = 7 ; \quad trans : k_{Br} / k_{Cl} = 260$$

Les effets cinétiques isotopiques sont le plus souvent extrêmement faibles et se situent entre 1,03 et 1,10. Cependant, dans le cas des nitriles bromés trans, ce dernier effet atteint une valeur intéressante.

$$X=Br \quad trans : k_H / k_D = 1,4$$

2°) Echange isotopique

Les réactions d'échange isotopique ont été effectuées :

- soit dans l'éthanol au départ d'un nitrile deutérié.
- soit, inversement, dans l'éthanol deutérié, en utilisant un nitrile isotopiquement normal.

La réaction avec les ions éthylate est interrompue, par addition d'acide, à des pourcentages de réaction prédéterminés. L'analyse par R.M.N. du substrat inattaqué permet finalement de déterminer le pourcentage d'échange. Un certain nombre de résultats ont été confirmés qualitativement par spectrographie I.R. (tableau n°25).

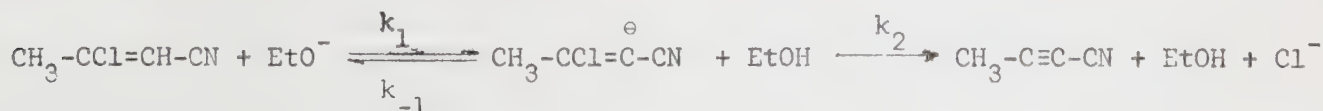
Dans le cas des nitriles chlorés, l'échange hydrogène-deutérium sur le carbone vinylique est toujours important et parfois presque total. Pour les nitriles bromés, au contraire, l'échange est beaucoup plus faible et souvent nul dans le cas de l'isomère trans. Les résultats enregistrés divergent d'ailleurs quelque peu selon la technique utilisée, sans doute parce qu'on se trouve alors relativement près des limites de précision des méthodes analytiques. Enfin, nous n'avons jamais noté d'échange sur le groupement méthyle terminal.

3°) - Discussion

Les résultats des déterminations cinétiques et des réactions d'échange isotopique permettent de préciser le mécanisme de ces éliminations provoquées par l'action des ions éthylate.

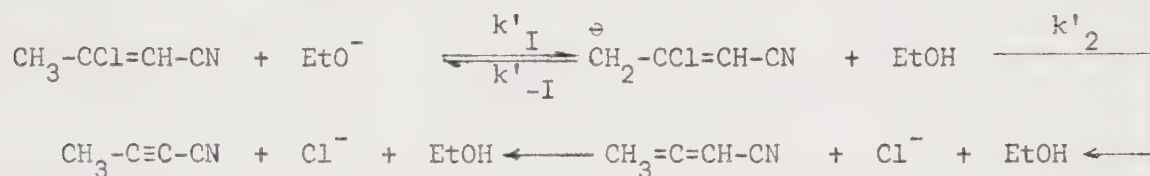
Sauf dans le cas du bromo-3 butène-2 nitrile trans, la valeur des effets cinétiques enregistrés ne dépasse pas 1,10. Il semble donc prudent de ne pas attacher beaucoup de signification à de tels résultats qui se situent à peu près aux limites des erreurs expérimentales.

Nous pouvons alors affirmer que les réactions des chloro-3 butène-2 nitriles cis et trans avec les ions éthylate se déroulent par l'intermédiaire d'un mécanisme E1cB dans lequel $k_{-1} > k_2$; une telle conclusion découle de l'absence d'effet cinétique isotopique et de l'échange hydrogène-deutérium très marqué que l'on observe dans ces réactions.



Il convient de remarquer la faible différence de réactivité entre les deux isomères cis et trans chlorés pour lesquels le rapport des vitesses d'élimination ne dépasse pas 2 ; nous pourrions en effet supposer qu'un mécanisme E1cB, comme d'ailleurs un processus concerté, serait susceptible d'entraîner des variations plus considérables de vitesse entre les deux stéréoisomères.

Dans les molécules de chloro-3 butène-2 nitriles cis et trans, il est certain que l'hydrogène du groupement vinyloxy est le plus acide en raison de l'effet attracteur du groupement nitrile ; par suite, l'attaque de la base s'effectue préférentiellement à son niveau. Il n'est cependant pas exclu, à priori, que l'élimination puisse se dérouler, tout au moins partiellement, par une voie différente qui impliquerait une attaque initiale de la base sur l'un des hydrogènes du groupement méthyle terminal.



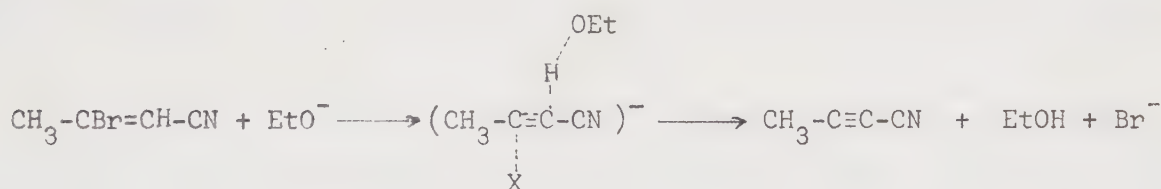
Un tel schéma réactionnel pourrait être compatible avec les faibles différences de vitesse d'élimination observées entre les deux isomères (p. 95). L'absence de butadiène-2,3 nitrile dans les produits de réaction constitue un indice défavorable à une telle supposition ; elle n'est cependant pas une preuve décisive contre cette hypothèse car il est tout à fait possible que ce nitrile allénique se transpose trop rapidement en butyne-2 nitrile pour être détecté.

Toutefois, l'absence d'échange isotopique sur le groupement méthyle du substrat permet de rejeter définitivement un tel schéma réactionnel pour les réactions des nitriles chlorés, étant admis que l'élimination ferait encore intervenir ici un processus E1cB. Nous montrerons ultérieurement (p. 90) que, dans les réactions des halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle, l'hypothèse d'une élimination impliquant la participation d'un hydrogène méthylé doit être beaucoup plus sérieusement prise en considération.

La réaction du bromo-3 butène-2 nitrile cis avec les ions éthylate peut également être considérée comme relevant d'un mécanisme E1cB en raison de l'absence d'effet cinétique isotopique. Dans ce cas cependant, les échanges

isotopiques observés sont toujours plus faibles qu'en série chlorée ; les résultats de différents essais n'étant d'ailleurs pas parfaitement concordants, notre conclusion sera donc beaucoup moins définitive.

Au contraire, dans le cas du bromo-3 butène-2 nitrile trans, l'effet cinétique isotopique atteint une valeur intéressante. Même si cet effet se situe très en dessous de ceux qui sont habituellement observés dans les éliminations qui conduisent aux oléfines (81), et s'il est également inférieur à celui mesuré dans la réaction d'élimination E2 du p-nitrophényl-I bromo-2 éthylène cis (80), la valeur obtenue montre que la rupture de la liaison carbone-hydrogène se produit dans le stade qui détermine la vitesse globale du processus. Tenant compte également de l'absence à peu près complète d'échange isotopique dans le substrat, on peut penser que la réaction se déroule ici par l'intermédiaire d'un mécanisme concerté E2 ou, à la limite, par un processus E1cB dans lequel $k_{-1} < k_2$.



Cette interprétation s'accorde avec le fait que le nitrile bromé trans subit l'élimination 85 fois plus vite que son isomère cis.

D) - Conclusion.

Les conclusions auxquelles nous parvenons semblent s'inscrire logiquement dans le cadre des connaissances actuelles relatives aux différents facteurs qui influencent le mécanisme des réactions d'élimination.

Pour des groupements identiques fixés sur la double liaison, le processus concerté doit être favorisé :

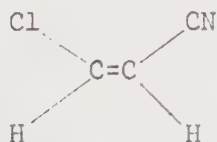
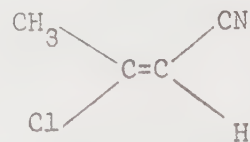
- par la relation trans des atomes qui s'éliminent.
- par la plus grande facilité d'hétérolyse de la liaison carbone-brome par rapport à celle de la liaison carbone-chlore.

SCOTTI et FRAZZA (13) ont établi que les réactions des β -chloroacrylonitriles cis et trans avec les ions éthylate conduisent aux β -éthoxyacrylonitriles cis et trans par un mécanisme de substitution directe stéréosélectif à plus de 95%. Leur conclusion, uniquement basée sur les résultats d'une étude stéréochimique, n'est étayée par aucune mesure de constantes de vitesse de réaction.

Au vu de nos résultats, il apparaît que le simple remplacement d'un hydrogène par un groupement méthyle sur le carbone 3 suffit pour changer complètement la nature de la réaction.

Une telle différence doit s'interpréter par l'effet donneur du méthyle qui augmente la charge négative du carbone auquel il est lié ; l'attaque nucléophile sur ce site est ainsi rendue plus difficile. L'effet inductif donneur du méthyle peut s'étendre à la liaison carbone 2-hydrogène, mais, puisque l'intensité d'un tel effet diminue très vite avec la distance, la perturbation résultante sera faible.

Ainsi la densité électronique sur le carbone porteur de l'halogène est considérablement augmentée par la présence du méthyle, alors que l'acidité de l'hydrogène en α du groupement nitrile ne se trouve guère modifiée de ce fait. On conçoit donc que les ions éthylate ne puissent plus attaquer sur le carbone 2 et se portent, de préférence sur l'hydrogène, provoquant de la sorte l'élimination.

nitrile β -chloroacrylique cisnitrile β -chlorocrotonique cis

- CHAPITRE SIXIEME -
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

REACTIONS NUCLEOPHILES sur les HALOGENO-3 BUTENE-2

OATES d'ETHYLE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

I - REACTIONS AVEC les IONS ETHANETHIOLATE et PHENETHIOLATE

A) Résultats antérieurs.

VERNON (5) a établi que les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans (Ic) avec les ions éthanethiolate et phénethiolate se déroulaient par un mécanisme de substitution directe. Cette conclusion résulte de la rétention de configuration importante observée dans ces substitutions et se trouve confirmée par les résultats cinétiques et l'absence d'échange isotopique dans les produits de substitution (tableau n° 26).

- Tableau n° 26 -

--:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Pourcentage d'éthylthio-3 ou de phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle cis dans les mélanges issus des réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans avec $C_2H_5S^-$ ou $C_6H_5S^-$ (5).

Substrat	Nucléophile	% cis	Nucléophile	% cis
$CH_3-CCl=CH-CO_2Et$ cis	EtS^-	85	PhS^-	88
$CH_3-CCl=CH-CO_2Et$ trans	EtS^-	9	PhS^-	36

Un mécanisme synchrone, impliquant une stéréospécificité complète de la réaction, est incompatible, toutefois, avec la présence dans les mélanges finals de pourcentages notables d'isomère résultant d'une inversion de configuration.

VERNON justifie la production de ce composé par la formation d'un intermédiaire réactionnel, doté de quelque stabilité, susceptible de se transformer par rotation autour de la liaison carbone-carbone (Schéma n° 3).

Cet auteur admet :

- 1°) que l'approche du nucléophile se fait perpendiculairement au plan de l'éthylénique.
- 2°) que l'ion Cl^- , suivant le principe de réversibilité microscopique, est éliminé de la même manière.
- 3°) que dans l'intermédiaire réactionnel, les groupements liés au carbone 2 demeurent, en moyenne, dans le plan d'origine de la molécule.

Cette dernière hypothèse repose sur le raisonnement suivant : les intermédiaires X et X' sont probablement des hybrides de X_1 et X_2 ; en outre, la présence en α de la double liaison d'un groupement attracteur d'électrons, tel que $-\text{CO}_2\text{Et}$, influant sur la vitesse de réaction, X_2 doit représenter la forme canonique la plus importante ; par suite, H et $-\text{CO}_2\text{Et}$ demeurent en moyenne dans le plan d'origine de la molécule.

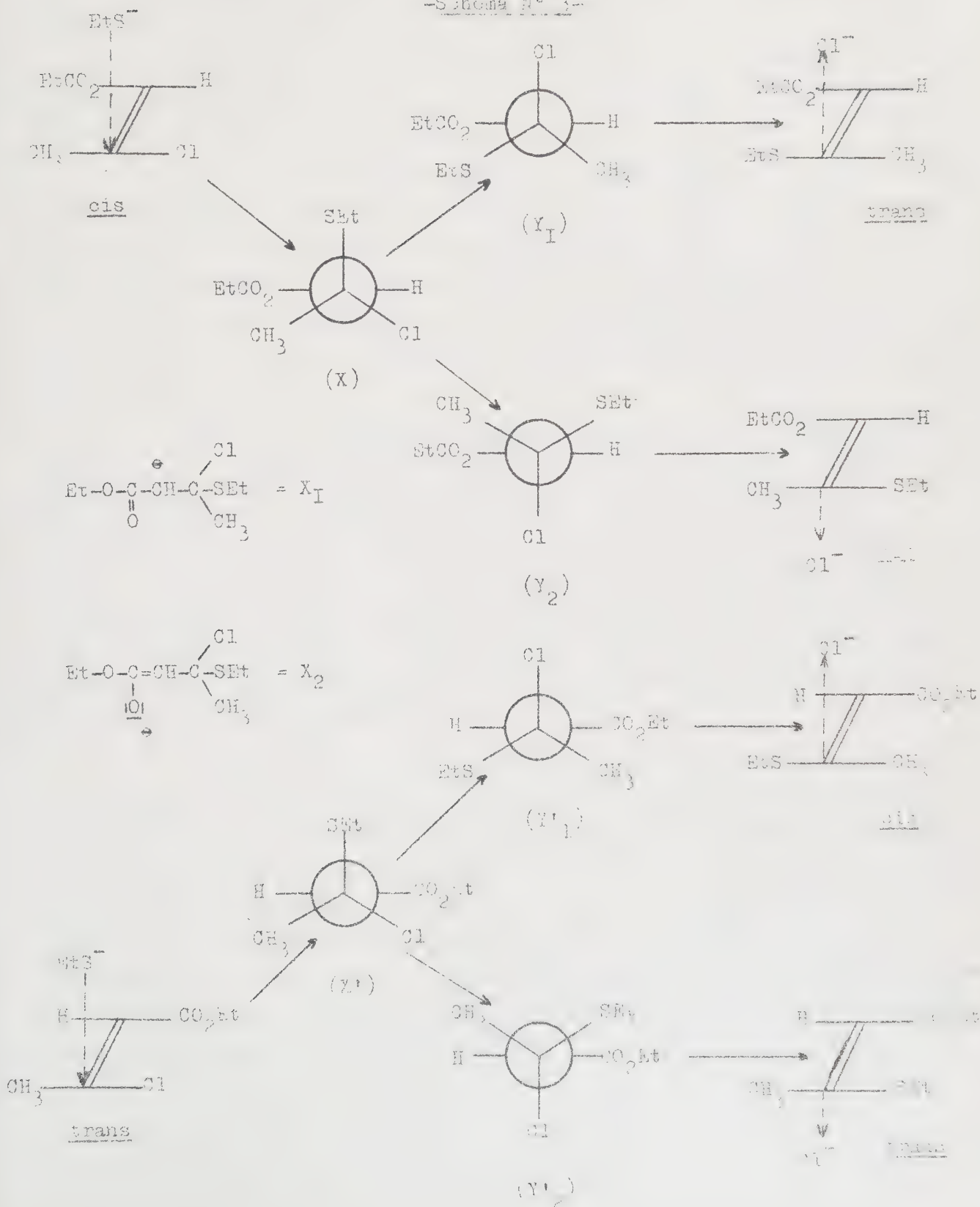
Par rotation, X et X' peuvent donner respectivement les rotamères Y_1 et Y_2 , Y'_1 et Y'_2 . Dans cette hypothèse, les intermédiaires doivent passer par des configurations dans lesquelles certains groupements sont éclipsés.

Ainsi, dans la rotation menant de X à Y_1 , qui entraîne finalement une inversion de configuration, les paires $\text{CO}_2\text{Et}-\text{EtS}$ et $\text{Cl}-\text{H}$ passent en position éclipsée.

De même :

$\text{X} \longrightarrow \text{Y}_2$	rétenion ;	paire	éclipsées :	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{Et}$
$\text{X}' \longrightarrow \text{Y}'_1$	inversion ;	"	"	: $\text{EtS}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{CO}_2\text{Et}$
$\text{X}' \longrightarrow \text{Y}'_2$	rétenion ;	"	"	: CH_3-H

-Schéma N° 3-



Les modèles moléculaires montrent qu'une certaine compression stérique doit être escomptée pour les systèmes $\text{CO}_2\text{Et-EtS}$, $\text{CO}_2\text{Et-Cl}$ et $\text{CO}_2\text{Et-CH}_3$.

Par suite, les rotamères X et X' devraient se transformer plus facilement en Y_2 et Y'_2 qu'en Y_I et Y'_I . Les précédents résultats expérimentaux (tableau n°26) seraient ainsi justifiés.

Dans un tel mécanisme, l'évolution stéréochimique de la substitution sera notablement influencée par l'encombrement du groupement alcoyle R lié au carbone porteur de l'halogène, tout au moins lorsque, dans une molécule RXC=CHY , les groupements R et Y sont en position cis. En fait, si nombre de composés de type XHC=CHY donnent bien lieu à des substitutions stéréospécifiques (3,7), d'autres substrats de même structure conduisent à des mélanges d'isomères cis et trans (82, 83).

TRUCE (16) a récemment montré que l'action des ions phénethiolate sur le chloro-3 méthyl-4 pentène-2 oate d'éthyle cis $\text{RCl=CH-CO}_2\text{Et}$ ($\text{R=CH(CH}_3)_2$) conduit sélectivement au phénylthio-3 méthyl-4 pentène-2 oate d'éthyle cis. Or le mécanisme précédent permet de prévoir, dans ce cas, l'obtention d'un certain pourcentage d'isomère trans en raison des interactions importantes auxquelles donnent lieu les groupements C_3H_7 et CO_2Et situés en position cis dans le substrat. Ce résultat semble indiquer que les facteurs d'encombrement stérique invoqués par VERNON pour justifier la formation de produits d'inversion n'ont que peu d'importance.

TRUCE a d'autre part établi que les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle avec les ions phénethiolate sont pratiquement stéréospécifiques, contrairement aux résultats précédents (tableau n°26). Il observe, en effet, des rétentions de configurations supérieures à 95% dans ces réactions, à condition toutefois d'analyser directement par R.M.N. les mélanges bruts d'esters et d'éviter tout effet thermique important dans l'isolement sommaire de ces produits. Dans le cas contraire, c'est à dire lorsque les pourcentages d'isomères cis-trans sont déterminés à partir de produits distillés, cet auteur obtient des résultats identiques à ceux de VERNON.

Dans le seul cas de la réaction du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans avec les ions phènethiolate, les différentes méthodes d'analyse habituelles conduisent à des résultats divergents ; nous attribuons cet écart à l'isomérisation thermique du phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans dans les colonnes de chromatographie en phase vapeur.

Nous avons d'autre part vérifié qu'aucune isomérisation notable des substrats n'intervenait sous l'influence des nucléophiles sulfurés. Enfin la recherche de produits d'élimination au cours de ces réactions a invariablement été négative.

Nous avons également cherché à mettre en évidence un éventuel échange isotopique dans la réaction de l'ester bromé trans avec les ions éthanethiolate. Etant donnée sa structure, celui-ci doit être le plus apte à réagir par un mécanisme d'élimination-addition. En fait, on ne détecte aucune trace de deutérium dans les produits finals lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol deutérié.

L'ensemble de ces résultats prouve que les réactions des esters bromés avec les nucléophiles sulfurés se déroulent exclusivement par un mécanisme de substitution directe, identique à celui mis en oeuvre dans le cas des esters chlorés homologues et pour la plupart des nitriles β -halogénocrotoniques.

Le mécanisme de ces substitutions nous paraissant ainsi suffisamment établi, nous n'avons pas cherché à le confirmer par des déterminations cinétiques.

II - REACTIONS AVEC les IONS ETHYLATE

A) - Résultats antérieurs.

VERNON (5) a montré que les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans (Ic) avec les ions éthylate conduisent à un seul et même éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle, déjà obtenu par de nombreux auteurs (54, 55, 56, 85) et par nous-même lors de l'addition d'éthanol au butyne-2 oate d'éthyle. Nous avons précédemment établi (p.56) que cet ester est de configuration cis.

Les mesures cinétiques effectuées par VERNON (5) indiquent que les deux esters chlorés réagissent à des vitesses peu différentes (tableau n°29). Cet auteur a également reconnu que le chloro-3 méthyl-2 butène-2 oate d'éthyle (de configuration inconnue) donne, sous l'action des ions éthylate, un seul éthoxy-3 méthyl-2 butène-2 oate d'éthyle.

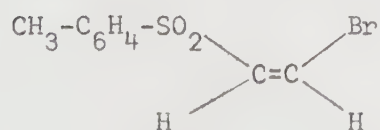
Ces différents résultats n'ont permis de tirer aucune conclusion définitive sur le mécanisme de ces substitutions.

En effet, les résultats stéréochimiques sont compatibles, aussi bien avec un mécanisme d'élimination-addition qu'avec un processus de substitution dans lequel un intermédiaire stable serait formé. Puisqu'un seul dérivé éthoxylé résulte de l'action des ions éthylate sur les esters chlorés cis et trans, il est impossible de discerner la réaction où l'éther d'énol obtenu doit être considéré comme un produit cinétique de celle où il proviendrait d'une isomérisation secondaire.

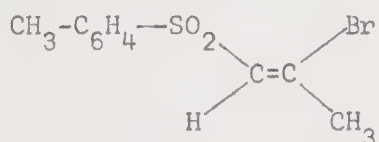
Les résultats de l'étude cinétique sont en faveur d'un mécanisme de substitution directe ; il n'en demeure pas moins possible que l'un des isomères, vraisemblablement le trans, réagisse par élimination-addition, alors que l'autre évoluerait par substitution directe.

Se basant sur le comportement identique des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle et du chloro-3 méthyl-2 butène-2 oate d'éthyle, qui ne peut subir l'élimination en raison de l'absence d'hydrogène sur le carbone 2, VERNON a émis l'hypothèse que les réactions des premiers avec les ions éthylate pourraient se dérouler par un schéma autre que celui d'une élimination-addition.

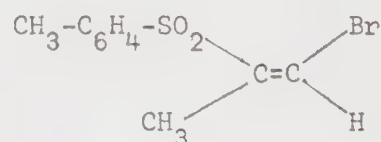
Une supposition basée sur une telle analogie n'apparaît pas entièrement satisfaisante ; rien ne s'oppose, à priori, à ce que les chloro-3 butène-2 oates d'éthyle et leur dérivé α -méthylé évoluent par des processus différents (84). Ainsi, sous l'influence des ions méthylate, les deux p-tolylsulfonyl-I bromo-2 éthylènes (12 et 13) réagissent par élimination-addition, et l'halogénure (14) par substitution directe (7 g).



(12)



(13)



(14)

Bien que nous ayons fait porter notre effort sur l'étude des bromo-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans (Id), nous avons cependant repris partiellement et complété les travaux de VERNON relatifs aux esters chlorés cis et trans. Nos résultats permettent de parvenir à une meilleure compréhension du mécanisme de ces réactions.

B) - Evolution de la réaction.

Le comportement des différents halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle peut varier sensiblement en fonction de leur géométrie et de la nature de l'halogène. Pour faire apparaître ces divergences, il est toujours nécessaire d'utiliser un rapport molaire ester/base >1 . (tableau n° 28).

- Tableau n° 28 -

---:---:---:---:---

Produits obtenus dans les réactions des halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans avec $C_2H_5O^-$.

Substrat $CH_3-CX=CH-CO_2Et$	Produit de substitution	Produits d'élimination	
	éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis	butadiène-2,3 oate d'éthyle	Butyne-2 oate d'éthyle
X=Cl cis	> 90 %	+	-
X=Cl trans	> 90 %	+	+
X=Br cis	> 90 %	+	-
X=Br trans	-	< 5	> 95

Dans de telles conditions, l'ester bromé trans conduit exclusivement à un mélange de butyne-2 oate d'éthyle (IIIb) et de butadiène 2,3 oate d'éthyle (IVb) dans lequel l'ester acétylénique prédomine largement. Cette réaction semble donc évoluer selon un véritable processus d'élimination identique à celui que nous avons observé dans l'action du même nucléophile sur le nitrile β -bromocrotonique trans. Le produit de substitution est totalement absent dans le mélange réactionnel ; il n'apparaît que pour un rapport molaire ester/base < 1 ; il résulte alors, non d'une substitution directe, mais d'une addition d'éthanol à l'acétylénique.

Au contraire, dans les réactions des trois autres esters, l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis constitue toujours le produit principal ; cependant, il n'est jamais le seul composé formé. On note, en effet, la présence de produits d'élimination dans le mélange réactionnel ; ceux-ci, en quantités variables, sont suffisamment abondants pour que leur détection et leur séparation, par chromatographie préparative, puissent être facilement réalisées.

La formation de tels intermédiaires dans les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans avec les ions éthylate n'avait pas été signalée par VERNON (5). Ceci peut être attribué à l'utilisation par cet auteur d'un rapport molaire ester/base < 1 ou, éventuellement, à une séparation imparfaite des produits de la réaction par distillation.

L'observation la plus intéressante relative à ces produits d'élimination tient d'ailleurs moins à leur présence qu'à leur nature. Par analogie avec les résultats relatifs à l'ester bromé trans et aux nitriles β -halogénocrotoniques, on pouvait raisonnablement attendre la formation du butyne-2 oate d'éthyle. En fait, cet ester acétylénique semble prendre naissance dans la seule réaction de l'ester chloré trans ; dans tous les cas, le principal ou le seul produit d'élimination obtenu est le butadiène-2,3 oate d'éthyle.

Enfin, l'analyse par C.P.V. permet de vérifier qu'il ne se produit aucune isomérisation ou transposition des substrats en cours de réaction.

E)- Discussion.1°) cas du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans.

Par son évolution, la réaction du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans avec les ions éthylate s'apparente à celles des halogéno-3 butène-2 nitriles avec le même nucléophile. Elle donne lieu à une élimination dont le mécanisme peut être établi par l'utilisation des mêmes techniques isotopiques.

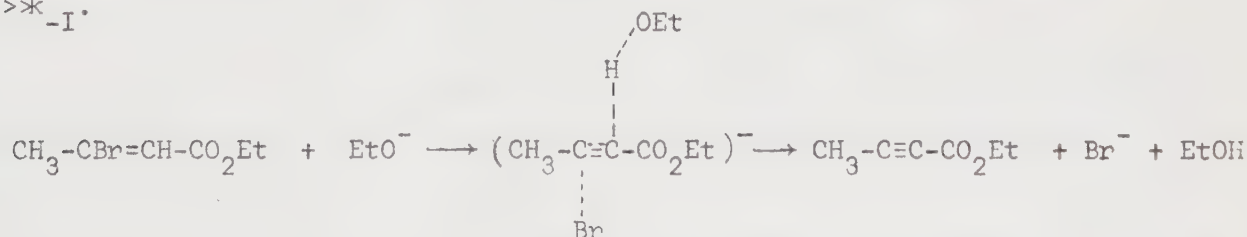
La comparaison des constantes de vitesse des esters bromés trans, hydrogénés ou deutériés sur le carbone 2, fait apparaître un effet cinétique isotopique sensiblement plus important que celui enregistré pour le nitrile homologue de même configuration (tableau n° 29).

$$\text{ester : } k_H / k_D = 1,8$$

$$\text{nitrile : } k_H / k_D = 1,4$$

D'autre part, on ne constate aucun échange isotopique dans le substrat inattaqué lorsque la réaction de l'ester bromé trans avec les ions éthylate dans l'éthanol deutérié est arrêtée à 40% de réaction ; le résultat est identique lorsqu'on opère dans l'éthanol avec un ester deutérié sur le carbone 2 (tableau n° 30, 1 et 3).

Ces deux résultats concordants permettent d'affirmer que la réaction du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans avec les ions éthylate se déroule par un mécanisme concerté E2 ou, à la limite, par un processus E1cB dans lequel $k_2 \gg k_{-1}$.



Cependant, ce mécanisme ne rend pas compte des faibles quantités de butadiène-2,3 oate d'éthyle formées dans la réaction. La présence de cet intermédiaire allénique doit être attribuée, soit à des phénomènes d'isomérisation, soit à l'intervention simultanée d'un autre schéma d'élimination. Ces différentes possibilités vont être discutées dans le paragraphe suivant.

2°) Cas des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans et du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis

Les réactions de ces trois esters avec les ions éthylate conduisent à des mélanges analogues de produits de substitution et d'élimination et présentent des caractéristiques cinétiques et isotopiques identiques. Elles paraissent donc relever d'un même mécanisme et doivent, de ce fait, être étudiées ensemble.

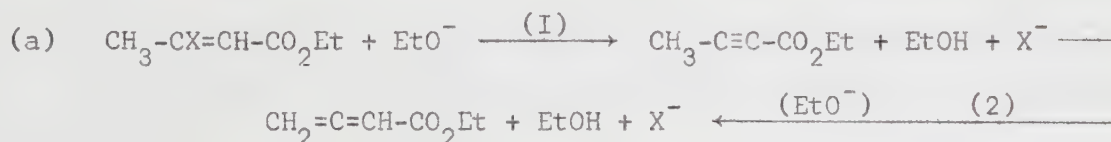
Le cadre de ces substitutions doit être tel qu'il soit possible de justifier à la fois :

- la présence de butadiène-2,3 oate d'éthyle dans les mélanges réactionnels et celle du butyne-2 oate d'éthyle dans la réaction de l'ester chloré trans.
- la formation d'un seul et même éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle à partir de substrats de configurations différentes.
- les faibles différences entre les constantes de vitesse de réaction des esters étudiés.
- l'échange isotopique dans les produits de substitution, tant sur l'hydrogène vinylique qu'au niveau des hydrogènes du méthyle.
- l'absence de tout échange isotopique dans les substrats non attaqués lorsque la réaction est interrompue prématurément.

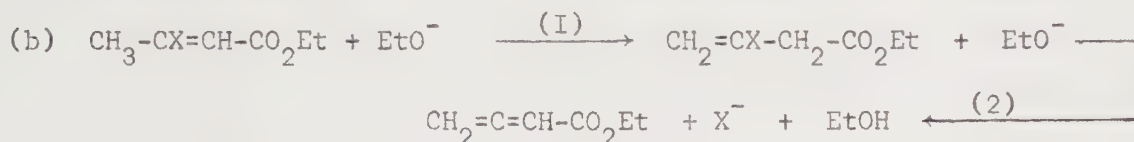
Aucun des mécanismes précédemment envisagés (p. 7, schéma n°2) n'est entièrement compatible avec l'ensemble de ces observations.

La formation du butadiène-2,3 oate d'éthyle, à partir d'un halogéno-3 butène-2 oate d'éthyle, peut théoriquement intervenir selon trois schémas réactionnels différents.

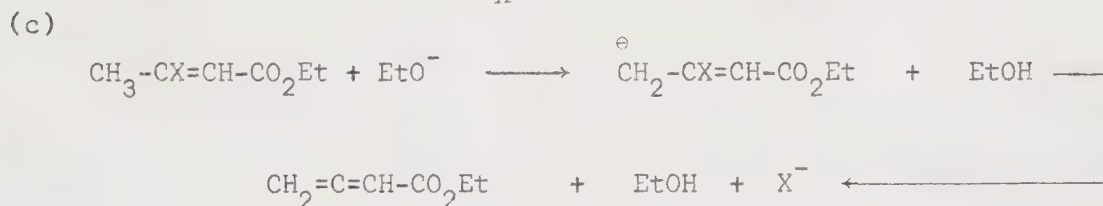
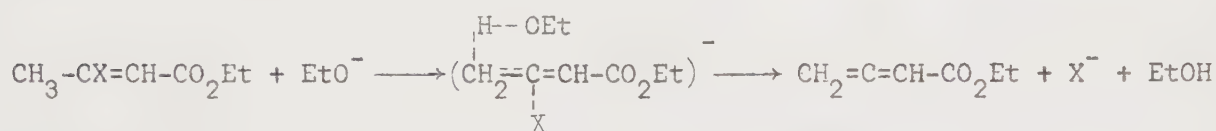
Dans le premier (a) qui comporte deux stades, une élimination conduit au butyne-2 oate d'éthyle, lequel se transpose ultérieurement en butadiène-2,3 oate d'éthyle.



Inversement, le second (b) fait intervenir, en premier lieu, une isomérisation prototropique qui est alors suivie d'une élimination.



Enfin, le dernier processus (c) impliquerait une attaque nucléophile sur l'un des hydrogènes du groupement méthyle conduisant directement, ou par un intermédiaire carbanionique, à l'ester allénique.



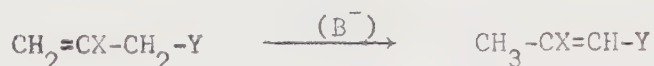
Une élimination de type (a1) se produit dans la réaction du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans avec les ions éthylate ; elle peut également être considérée comme responsable de la formation de l'ester acétylénique à partir de l'ester chloré trans ; il est certain, cependant, que sa facilité reste influencée par la géométrie initiale du substrat.

P Par contre l'éventualité d'une transposition (a2) n'est pas à retenir. L'étude des acides (25) et des nitriles correspondants prouve que la transposition inverse allénique-alcyne-2 peut avoir lieu dans les conditions opératoires adoptées.

Nos expériences personnelles montrent, d'autre part, qu'aucune transposition de type (a2) ne peut être décelée lors de l'addition d'éthanol au butyne-2 oate d'éthyle. Enfin, si une telle transformation s'opérait, le pourcentage d'ester allénique dans les produits d'élimination de la réaction du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans avec les ions éthylate devrait être sensiblement plus important.

L'absence reconnue d'esters β -halogénovinylacétiques (II) au cours de toutes ces réactions est un indice défavorable au schéma (b), mais elle ne constitue pas un argument suffisant pour en provoquer le retrait ; on peut en effet admettre que l'élimination finale s'effectue trop rapidement pour que l'intermédiaire vinylacétique puisse être mis en évidence.

On doit cependant exclure la voie (b) en raison de l'impossibilité d'accéder ainsi aux composés vinylacétiques intermédiaires. Il est parfaitement établi (19, 85, 86), en effet, que les transpositions de ce type évoluent toujours dans le sens :



L'étude ultérieure de la réactivité des composés vinylacétiques confirmera pleinement ce point de vue.

La formation du butadiène-2,3 oate d'éthyle doit alors s'effectuer suivant le schéma (c) qui implique une attaque initiale du nucléophile sur un hydrogène méthylé.

Une telle attaque est parfaitement plausible, encore qu'assez inhabituelle : en raison de la conjugaison du carbonyle avec la double liaison les hydrogènes portés par le carbone 4 sont acides au même titre que l'hydrogène vinylique en α du groupement acidifiant CO_2Et .

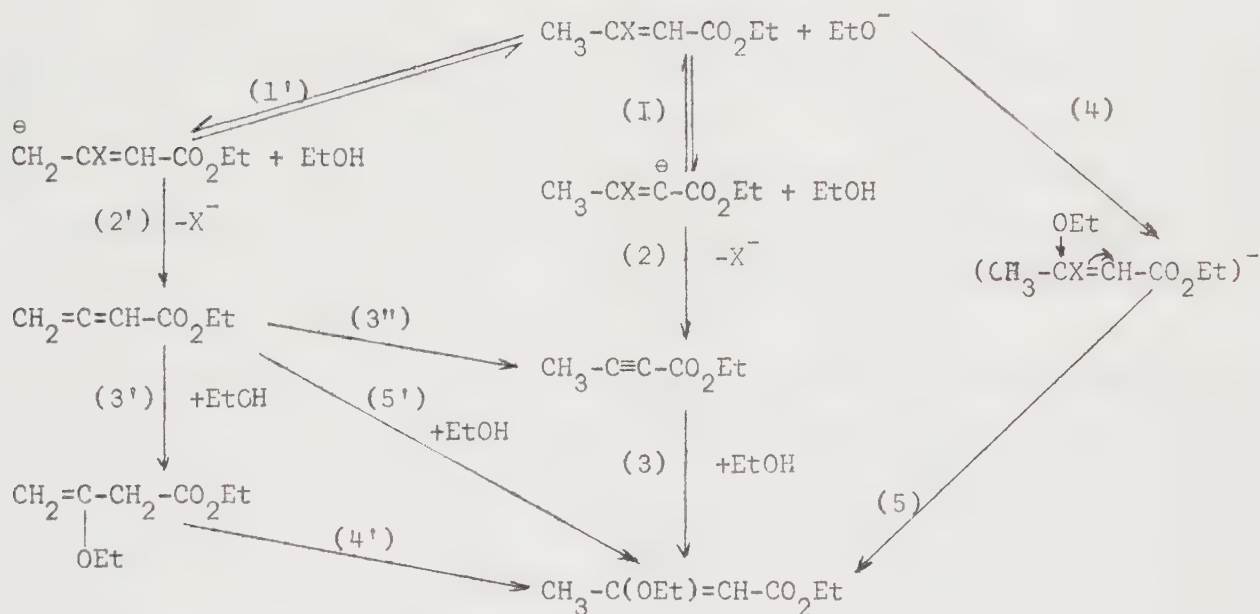
Il est vraisemblable que l'élimination "allénique" doit être favorisée lorsque l'halogène et l'hydrogène vinylique sont en cis dans le substrat ; dans ces conditions, l'élimination normale qui conduit à l'acétylénique est rendue plus difficile par les positions relatives défavorables des atomes qui s'éliminent. Nos résultats confirment ce point de vue : il ne se forme pas de butyne-2 oate d'éthyle dans les réactions des esters cis avec les ions éthylate.

A notre connaissance, le seul exemple d'élimination de ce type rapporté dans la littérature est relatif à l'action de la potasse sur le phénoxy-I bromo-2 propène ayant l'hydrogène vinylique et le brome en cis. Cette réaction mène au phénoxy-propadiène (87).



Si l'on tient compte de la formation du butadiène-2,3 oate d'éthyle, le schéma n° 4 permet de représenter les différentes voies par lesquelles peuvent se dérouler les réactions des halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans avec les ions éthylate.

- Schéma n° 4 -



La formation d'un seul éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle dans ces réactions est compatible avec les deux processus d'élimination-addition (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3) et (I') $\longrightarrow$ (2') $\longrightarrow$ (3') $\longrightarrow$ (4'). Nous avons en effet montré que l'addition d'éthanol à l'acétylénique ou à l'allénique intermédiaires menait toujours au même dérivé éthoxylé de structure crotonique (p.29 et 37).

Le caractère non stéréospécifique de la réaction ne permet pourtant pas d'exclure la possibilité d'un processus de substitution directe (4) $\rightarrow$ (5). Nous avons en effet établi que l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle isolé dans ces réactions était de configuration cis. Il n'y a aucune raison de supposer que l'addition d'éthanol au butyne-2 oate d'éthyle ne s'effectue pas, comme les autres additions nucléophiles à des acétyléniques, préférentiellement en trans.

Si l'isomère cis est le seul produit de l'addition, on doit alors conclure que le dérivé trans s'est spontanément isomérisé.

De même, dans la réaction de l'ester chloré trans avec les ions éthylate, on pourrait admettre que le dérivé éthoxylé trans, initialement formé dans un processus stéréospécifique, ne serait pas mis en évidence par suite de sa transformation trop rapide en isomère cis.

Cependant, il n'est peut-être pas nécessaire de recourir à une telle hypothèse pour interpréter le cours stérique de la réaction. Il suffit de poser qu'il n'y a plus synchronisme entre la formation de la liaison C-OEt et la rupture de la liaison C-X. Dans ce cas, si l'intermédiaire a une durée de vie suffisamment longue, la libre rotation autour de la liaison C-C pourra se produire ; il en résultera la formation de l'isomère thermodynamiquement le plus stable dont la configuration sera indépendante de celle du substrat.

Les résultats des études cinétiques de VERNON (5), relatifs aux esters chlorés (tableau n° 29), sont en faveur d'un mécanisme de substitution directe (4) $\longrightarrow$ (5). Ils permettent également d'affirmer que ces réactions ne peuvent se dérouler totalement suivant le processus d'élimination-addition "acétylénique" (1) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3), leurs vitesses devant alors être notablement influencées par la géométrie initiale du substrat. Toutefois, la possibilité d'une compétition de ce dernier mécanisme avec d'autres ne peut être exclue ; mais, dans ce cas, sa contribution à la réaction globale est certainement réduite.

Par contre, les mêmes données cinétiques ne nous paraissent pas incompatibles avec le mécanisme d'élimination-addition (1') $\longrightarrow$ (2') $\longrightarrow$ (3') $\longrightarrow$ (4') comportant la formation d'un intermédiaire allénique. En effet, on peut raisonnablement supposer que la géométrie du substrat ne doit pas influencer fortement la vitesse d'élimination puisque, dans les deux configurations cis et trans, les positions relatives de l'halogène et du méthyle sont identiques. La littérature ne fournit, malheureusement, aucune donnée cinétique susceptible d'étayer une telle hypothèse.

L'analyse par R.M.N. met en évidence la présence de deutérium dans l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle résultant de l'action des ions éthylate sur les halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle dans l'éthanol deutérié ; l'échange isotopique affecte aussi bien les hydrogènes méthyliques que l'hydrogène vinylique (tableau n° 30 : 6, 7, 8).

Le processus de substitution directe (4) $\longrightarrow$ (5) ne peut donner lieu à un échange isotopique sur l'hydrogène vinylique que par l'intermédiaire d'un véritable composé d'addition (p. 4, schéma n° 1) dont la formation est fort peu probable. Toutefois, la présence de deutérium dans le produit de substitution, tant sur le carbone 2 que sur le carbone 4, pourrait résulter de l'équilibration rapide du substrat avec le solvant deutérié suivant (I) et (I'). Cette éventualité n'est pas à retenir en raison de l'absence de tout échange dans les substrats récupérés lorsque la réaction est arrêtée avec son terme (tableau n° 30 : 2, 4, 5). Le processus de substitution directe est donc incompatible avec ces derniers résultats expérimentaux.

Le mécanisme d'élimination-addition par intermédiaire acétylénique (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3) rend compte de la présence de deutérium sur le carbone vinylique du produit de substitution ; par contre, il ne permet pas d'expliquer l'échange observé sur les hydrogènes méthyliques. Il est donc exclu que la réaction puisse se dérouler entièrement suivant cette voie.

Au contraire, le processus d'élimination-addition par intermédiaire allénique (I') $\longrightarrow$ (2') $\longrightarrow$ (3') $\longrightarrow$ (4') est pleinement compatible avec les résultats des réactions d'échange isotopique.

En effet, l'absence d'échange isotopique sur le méthyle des esters halogénés n'est pas un argument à l'encontre d'un tel schéma réactionnel (tableau n° 30 : 4, 5). Ce dernier résultat prouve seulement que le carbanion intermédiaire, formé selon (I'), se transforme plus rapidement en ester allénique qu'il ne se reconvertit en substrat ; on peut donc admettre que l'état de transition d'une telle élimination est proche de celui d'un processus concerté.

Le deutérium se fixe alors sur les carbones 2 et 4 dans les stades ultérieurs correspondant à l'addition d'éthanol (3') et (3) et aux transpositions (3'') et (4').

A partir de l'intermédiaire allénique, le schéma n° 4 fait ressortir la possibilité d'accéder de trois manières différentes à l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle : (3') $\longrightarrow$ (4'), (3'') $\longrightarrow$ (3) et (5').

Suivant (5'), la réaction mènerait à un dérivé éthoxylé deutérié uniquement sur le carbone 4. De plus, les connaissances relatives à la réactivité

des composés alléniques et la polarisation de la molécule de butadiène-2,3 oate d'éthyle rendent peu vraisemblable une addition nucléophile sur la double liaison terminale de ce composé.

Par contre, les échanges isotopiques observés sont compatibles avec $(3') \longrightarrow (4')$ et $(3'') \longrightarrow (3)$. Cependant, les résultats antérieurs concernant l'addition nucléophile d'éthanol aux esters acétylénique (p. 29) et allénique (p. 37) indiquent que la voie $(3') \longrightarrow (4')$ est la plus probable.

En conclusion, si l'on admet que la configuration initiale du substrat influence peu la vitesse de l'élimination, toutes les données expérimentales s'accordent à prouver que les réactions des trois esters β -halogénocrotoniques avec les ions éthylate peuvent parfaitement se réaliser par la seule voie $(1') \longrightarrow (2') \longrightarrow (3') \longrightarrow (4')$.

Pour confirmer éventuellement la réalité du mécanisme d'élimination addition "allénique" proposé, il serait intéressant de pouvoir accéder aux composés de type $CD_3-CX=CH-CO_2-C_2H_5$. L'étude cinétique des réactions effectuées sur ces produits devrait permettre de vérifier la participation d'un hydrogène méthylque à l'élimination.

En l'état actuel de nos recherches, on ne peut exclure totalement la possibilité d'une compétition entre le mécanisme précédent et les processus $(1) \longrightarrow (2) \longrightarrow (3)$ ou $(4) \longrightarrow (5)$. En particulier, dans la réaction de l'ester chloré trans, la participation concurrente d'une élimination-addition acétylénique $(1) \longrightarrow (2) \longrightarrow (3)$ semble établie par la présence de butyne-2 oate d'éthyle dans les produits finals.

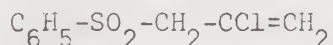
Par contre, on ne doit pas retenir l'hypothèse précédemment formulée (5) selon laquelle les deux chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans réagiraient, l'un par substitution directe, l'autre par élimination-addition.

De même, l'absence d'hydrogène vinylique dans le chloro-3 méthyl-2 butène-2 oate d'éthyle ne signifie pas que la réaction de cet ester avec les ions éthylate évolue nécessairement par substitution directe. Dans cette molécule, l'élimination d'un hydrogène méthylque peut fort bien être envisagée ; il serait intéressant de chercher à la mettre en évidence, soit par échange isotopique, soit par détection de l'intermédiaire allénique.

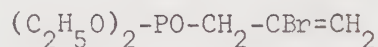
d'élimination-addition qui ont permis de justifier le comportement des composés crotoniques. Cependant, puisque la réaction précédente semble généralement se doubler d'une isomérisation prototropique, il convient, pour établir complètement le processus réactionnel, de déterminer si cette transposition a lieu sur le substrat, ou sur le produit de réaction, ou même sur un éventuel intermédiaire d'élimination.

Quelques résultats obtenus par différents auteurs laissent supposer que ces substitutions évoluent, dans certains cas, par élimination-addition. Ainsi VESSIERE (18) a montré que l'action des ions éthylate sur le chloro-3 butène-3 oate d'éthyle pouvait conduire, soit à l'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle, soit à des produits d'élimination.

Plus récemment, STIRLING (88), puis STURTZ (49) ont mis en évidence la formation d'un intermédiaire allénique dans les réactions d'ions éthylate respectivement avec le phénylsulfonyl-3 chloro-2 propène (19) et le bromo-2 propène-2 yl phosphonate de diéthyle (20).



(19)



(20)

Dans ces deux derniers exemples, le processus réactionnel est déduit de la seule évolution de la substitution. On peut supposer que l'étude cinétique et les réactions d'échange isotopique doivent, ici encore, permettre de parvenir à une connaissance plus précise du mécanisme : c'est ce que nous nous sommes efforcé de vérifier sur les composés de structure vinylacétique.

Il était prévisible que nous devions nous heurter, dans cette étude, à quelques difficultés en raison de la possibilité de transposition des substrats vinylacétiques en composés crotoniques.

Il est établi (19) que le chloro-3 butène-3 nitrile donne naissance au chloro-3 butène-2 nitrile cis sous l'influence des amines et ce, dans différents milieux ; cette prototropie est d'ailleurs avantageusement utilisée comme voie d'accès à ce dernier nitrile.

Nous avons vérifié qualitativement que la même transposition pouvait être provoquée par les ions éthylate et, à un moindre degré, par les nucléophiles sulfurés. En conséquence, cette isomérisation prototropique risque de perturber les études stéréochimiques et cinétiques relatives au nitrile chloré. Par contre, le bromo-3 butène-3 nitrile ne subit aucune transposition sous l'influence des bases de sorte que son comportement doit pouvoir être analysé de façon satisfaisante.

Une autre source de complications réside dans la difficulté d'accéder, dans cette série, à des produits complètement deutériés sur le carbone 2 et dont la composition isotopique soit parfaitement définie.

La fixation d'halogénure de deutérium au butadiène-2,3 nitrile ne permet pas d'introduire plus d'un atome de deutérium sur le carbone 2 (p. 20) ; en fait, le mélange résultant d'une telle addition contient effectivement le composé $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CHD}-\text{CN}$, mais aussi des quantités variables de produits de distribution isotopique différente.

Par suite, dans les déterminations cinétiques, on est généralement amené à extrapoler les résultats expérimentaux pour tenir compte de la deutérioration incomplète sur le carbone 2. Bien plus, les spectres de R.M.N. de tels mélanges sont toujours complexes, de sorte qu'il est parfois difficile d'évaluer correctement par cette technique l'importance des échanges isotopiques.

II - REACTIONS AVEC les IONS ETHYLATE et PHENATE

A) Evolution de la réaction.

Si l'on utilise un rapport molaire nitrile/base >1 , les réactions des halogéno-3 butène-3 nitriles avec les nucléophiles oxygénés conduisent uniquement à des produits d'élimination ou de transposition (tableau n° 31).

- Tableau n° 31 -

-:-:-:-:-:-:-

Produits obtenus dans les réactions des
halogéno-3 butène-3 nitriles avec $C_2H_5O^-$ et $C_6H_5O^-$
dans C_2H_5OH .

Substrat	Nucléo.	nitrile/base > I			nitrile/base < I:
		Elimination	transposition	substitution	subst. % cis (V)
X=Br	EtO^-	$CH_2=C=CH-CN$			
		+ $CH_3-C\equiv C-CN$	0	0	90
X=Cl	EtO^-	$CH_2=C=CH-CN$			
		+ $CH_3-C\equiv C-CN$	$CH_3-CCl=CH-CN$ cis	0	90
X=Br	PhO^-	$CH_2=C=CH-CN$			
			0	0	95
X=Cl	PhO^-	$CH_2=C=CH-CN$			
		+ $CH_3-C\equiv C-CH_3$	$CH_3-CCl=CH-CN$ cis	0	90

Sous l'action des ions éthylate, le nitrile bromé mène à un mélange de butadiène-2,3 nitrile et de butyne-2 nitrile ; dans celui-ci, la proportion du nitrile acétylénique augmente régulièrement dans le temps par suite de la transposition du nitrile allénique.

En présence d'ions phénate, au contraire, le bromo-3 butène-3 nitrile donne naissance au seul butadiène-2,3 nitrile qui reste stable dans le milieu du fait de la plus faible basicité du nucléophile utilisé.

La réaction du chloro-3 butène-3 nitrile avec les ions éthylate suivrait, sans doute, un cours identique ; mais en raison de la facile isomérisation prototropique du substrat chloré, on note la formation d'une quantité importante de chloro-3 butène-2 nitrile cis ; celui-ci subit ultérieurement une élimination régulière en butyne-2 nitrile.

La présence d'une proportion notable de butadiène-2,3 nitrile dans le mélange réactionnel prouve cependant qu'une partie du nitrile β -chlorovinyl-acétique subit l'élimination sans prototropie préalable. Ce résultat semble indiquer que les vitesses d'élimination et de transposition de ce dernier composé sont du même ordre de grandeur.

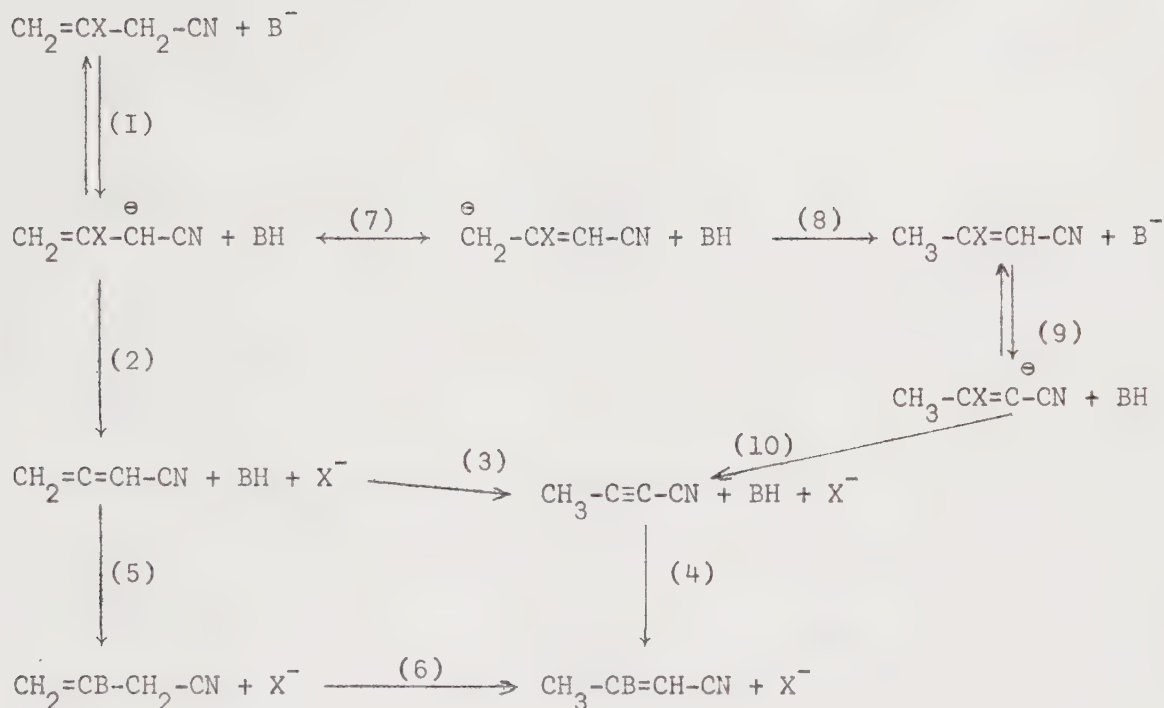
Enfin, l'action des ions phénate sur le chloro-3 butène-3 nitrile est en tous points identique à celle des ions éthylate. Toutefois, puisque le butadiène-2,3 nitrile ne semble pas se transposer dans ce milieu, on peut considérer que tout le butyne-2 nitrile alors obtenu se forme à partir du chloro-3 butène-2 nitrile cis. Les pourcentages des deux produits d'élimination dans le mélange doivent ainsi permettre d'évaluer l'importance respective de chacun des deux processus compétitifs : élimination et transposition.

Dans les conditions expérimentales précédentes, les éthers d'énols qui correspondraient à l'addition d'une molécule d'éthanol ou de phénol au butyne-2 nitrile ou au butadiène-2,3 nitrile n'apparaissent pas. Par contre, ils se forment normalement dès que le rapport molaire nitrile/base devient inférieur à l'unité ; ils sont alors préférentiellement sous forme cis.

B) - Discussion.

Tenant compte de l'évolution de ces réactions et des résultats antérieurs relatifs aux additions nucléophiles d'éthanol et de phénol, on peut représenter (schéma n°5) les différentes voies par lesquelles, au départ des halogéno-3 butène-3 nitriles, il est possible d'accéder aux produits d'élimination, puis aux produits de substitution crotoniques.

- Schéma n° 5 -



Le nitrile bromé réagit avec les ions éthylate exclusivement selon (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3) $\longrightarrow$ (4), la prototropie ayant lieu sur le produit d'élimination intermédiaire ; avec les ions phénate, les deux voies (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3) $\longrightarrow$ (4) et (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (5) $\longrightarrow$ (6) sont compétitives ; dans la seconde éventualité, la transposition s'effectue sur le dérivé de substitution.

Les réactions du nitrile chloré, tant avec les ions éthylate que phénate, évolueraient de manière identique à celles de son homologue bromé ; mais dans les deux cas, la voie (I) $\longrightarrow$ (7) $\longrightarrow$ (8) $\longrightarrow$ (9) $\longrightarrow$ (10) $\longrightarrow$ (4), qui rend compte de la prototropie du substrat chloré, se superposerait aux précédentes.

Cette isomérisation prototropique doit être considérée comme seule responsable du comportement différent des deux halogéno-3 butène-3 nitriles en présence de nucléophiles oxygénés. D'autre part, la formation de butadiène-2,3 nitrile dans toutes ces réactions s'accorde parfaitement avec de précédentes observations (49, 88).

C) - Mécanisme des réactions d'élimination.

Comme leurs isomères crotoniques, les halogéno-3 butène-3 nitriles subissent une élimination sous l'action des réactifs oxygénés ; nous avons cherché à en préciser le mécanisme dans le seul cas de la réaction avec les ions éthylate.

1°) - Cinétique et effet cinétique isotopique.

Les résultats des mesures cinétiques effectuées sont extrêmement décevants.

En effet, le nitrile bromé réagit trop rapidement avec les ions éthylate pour que sa constante de vitesse puisse être déterminée avec quelque précision par la méthode utilisée (p. 167).

D'autre part, l'étude cinétique du dérivé chloré est totalement faussée par l'isomérisation prototropique en chloro-3 butène-2 nitrile cis.

Dans ces deux cas, on peut, tout au plus, estimer grossièrement une limite inférieure de la valeur des constantes de vitesse. Même en l'absence de résultats précis, il est cependant permis de supposer que l'effet d'élément est considérable dans ces réactions.

Pour des raisons identiques, les effets cinétiques isotopiques ne peuvent être correctement évalués.

Nous avons précédemment indiqué que le bromo-3 butène-3 nitrile, contrairement au dérivé chloré, ne subit aucune transposition sous l'influence des bases. Une telle différence de comportement implique simplement que le rapport des vitesses d'élimination et de transposition, très élevé pour nitrile bromé, soit assez proche de l'unité pour le produit chloré. Si l'on suppose que la vitesse du processus prototropique n'est pas influencée trop fortement par la nature de l'halogène, on doit en déduire que l'élimination se

produit bien plus rapidement à partir du substrat bromé que dans le cas du composé chloré. Une telle conclusion serait compatible avec les quelques indices recueillis dans l'étude cinétique.

Ainsi, les mesures effectuées dans l'éthanol ne permettent d'obtenir aucun résultat exploitable pour l'établissement du mécanisme.

Par contre, on peut déterminer les constantes de vitesse de réaction des bromo-3 butène-3 nitriles, hydrogéné ou deutérié sur le carbone 2, avec les ions méthylate dans le méthanol. En effet, l'élimination se déroule beaucoup plus lentement dans ce dernier solvant qu'en milieu éthanolique (7b) (tableau n°32). Nous avons, par ailleurs, vérifié l'identité des produits finaux résultant de l'action des ions méthylate et éthylate sur le nitrile bromé.

- Tableau n° 32 -

--:--:--:--:--:--:--:--:--:--

Constantes de vitesse k des réactions des bromo-3
butène-3 nitriles, hydrogéné ou deutérié sur le
carbone 2, avec CH_3O^- dans CH_3OH à -20°C .

:	:	:	:
:	Substrat	:	$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CN}$
:	:	:	$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CHD}-\text{CN}$
:	:	:	:
:	$10^3 \cdot k \text{ l. mole}^{-1} \text{ s.}^{-1}$	:	3590
:	:	:	2720
:	:	:	:

La valeur de l'effet cinétique isotopique est alors : $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,32$. Celle-ci s'élève à 1,75 si l'on tient compte de la deutériation incomplète du composé analysé.

2°) Echange isotopique

L'échange isotopique dans le substrat est difficile à évaluer correctement en raison de la complexité des spectres de R.M.N. obtenus.

Dans la réaction du bromo-3 butène-3 nitrile avec les ions méthylate, l'échange ne semble pas totalement absent.

3°) Conclusion

Si l'on accorde quelque crédit à la valeur de l'effet cinétique enregistré, on est enclin à penser que la réaction du bromo-3 butène-3 nitrile avec les ions méthylate, et vraisemblablement aussi avec les ions éthylate, pourrait évoluer par un processus concerté E_2 ou, à la limite, par un mécanisme de type $ElcB$ pour lequel $k_2 > k_{-I}$.

Cependant notre conclusion sera ici extrêmement réservée, en raison de l'incertitude du résultat relatif à la réaction d'échange isotopique.

Le processus mis en jeu dans la réaction du nitrile chloré ne peut être élucidé par les techniques isotopiques utilisées.

III - REACTIONS AVEC les IONS ETHANETHIOLATE et PHENETHIOLATE

A)- Evolution de la réaction et stéréochimie.

L'action des ions éthanethiolate ou phénethiolate sur les halogéno-3 butène-3 nitriles conduit à des mélanges de produits de substitution conjugués (V) et non conjugué (VI).



Les résultats obtenus lorsqu'on utilise des rapports molaires thiol/base $> I$ et nitrile/base $> I$, sont rassemblés dans le tableau n° 33.

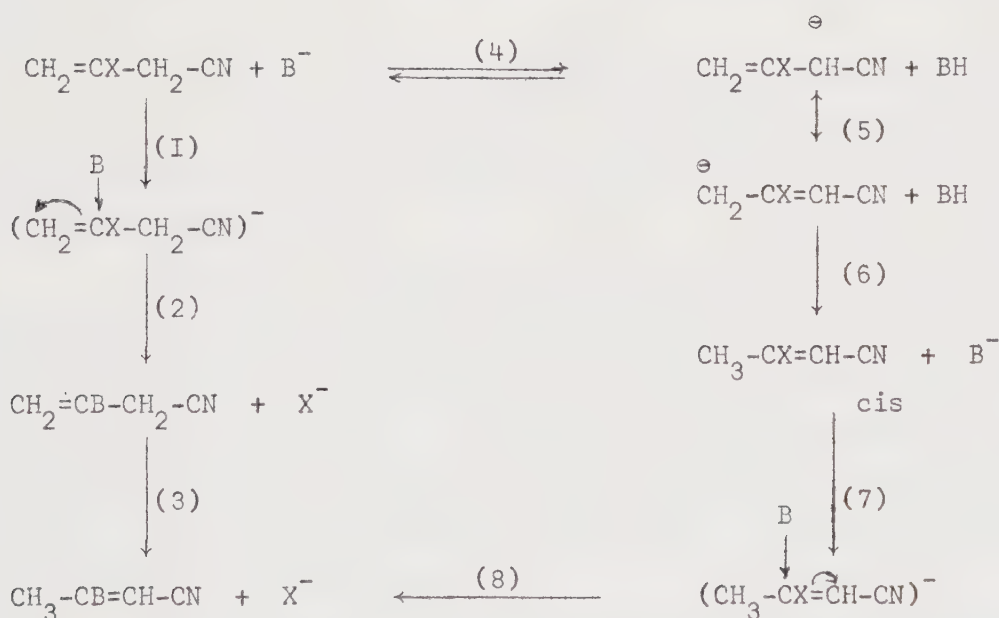
initiale du substrat ; quelques essais semblent indiquer que cette prototropie s'accomplit plus lentement sous l'action des nucléophiles sulfurés que sous l'influence des réactifs oxygénés.

Enfin dans la plupart des cas, on décèle, par C.P.V. la présence de petites quantités de butadiène-2,3 nitrile au cours de la réaction.

B) - Discussion.

Sur les seules données fournies par la nature des produits obtenus, on pourrait conclure que ces substitutions se déroulent suivant le schéma n°6.

- Schéma n° 6 -



Pour le nitrile bromé, les réactions s'effectueraient entièrement par substitution directe suivant (I) $\rightarrow$ (2) ; les produits crotoniques résulteraient alors de la transposition ultérieure du composé vinylacétique selon (3).

Dans le cas du chloro-3 butène-3 nitrile, la même voie (I) $\rightarrow$ (2) serait également suivie puisque, seule, elle rend compte de la formation des dérivés vinylacétiques. Simultanément, le substrat subirait une transposition (4) $\rightarrow$ (5) $\rightarrow$ (6), en chloro-3 butène-2 nitrile cis ; ce dernier réagirait

alors par substitution directe (7) $\rightarrow$ (8) en donnant un mélange d'isomères crotoniques. On peut de la sorte justifier la présence du nitrile chloré cis au cours de la réaction. L'intervention du processus (4) $\rightarrow$ (5) $\rightarrow$ (6) $\rightarrow$ (7) $\rightarrow$ (8) explique également pourquoi les pourcentages de produit vinylacétique formé au départ du nitrile chloré sont toujours inférieurs à ceux obtenus à partir du composé bromé.

Cependant, on ne doit pas considérer que les pourcentages d'isomères conjugué et non conjugués, résultant finalement de la réaction du nitrile chloré, fournissent une image exacte de l'importance respective des deux processus compétitifs en présence. Pour qu'il puisse en être ainsi, il faudrait être assuré que les composés crotoniques sont exclusivement formés selon (4) $\rightarrow$ (5) $\rightarrow$ (6) $\rightarrow$ (7) $\rightarrow$ (8). Tout au contraire, les résultats obtenus dans l'étude du nitrile bromé permettent d'affirmer que ces produits proviennent en partie de la transposition (3).

Le mécanisme précédent explique donc de manière satisfaisante la formation des dérivés de substitution ; il implique toutefois une attaque nucléophile simultanée au niveau du carbone porteur de l'halogène et sur l'hydrogène en α du groupement nitrile.

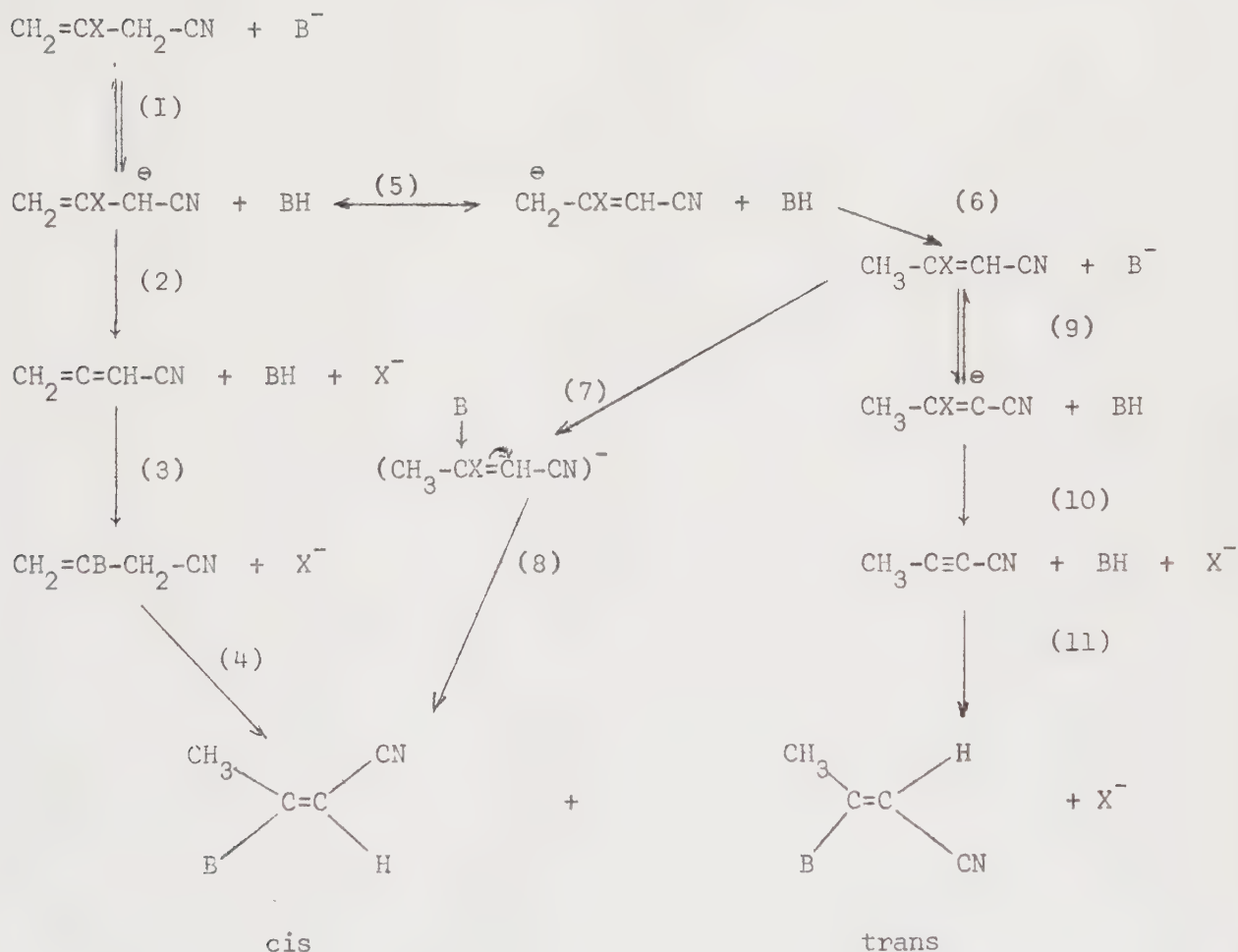
D'autre part, ce schéma ne rend pas compte de manière pleinement satisfaisante de la présence observée du butadiène-2,3 nitrile au cours de ces réactions. Le fait que cet intermédiaire soit assez peu abondant est sans rapport avec l'importance de sa contribution éventuelle au mécanisme global ; il est en effet probable que l'addition du thiol au nitrile allénique s'effectue rapidement (88). Par suite, il s'avère indispensable de recourir à d'autres méthodes pour préciser le cours de ces substitutions.

Les difficultés rencontrées avec les nucléophiles oxygénés se retrouvent dans l'étude cinétique des réactions des halogéno-3 butène-3 nitriles avec les ions éthanethiolate ou phénethiolate : le dérivé bromé réagit trop rapidement et le composé chloré ne fournit que des valeurs incertaines du fait de la transposition initiale du substrat.

Pour des raisons identiques à celles qui ont été exposées précédemment (p.105'), on peut encore supposer que les constantes de vitesse de réactions des deux nitriles sont très différentes. Toutefois, un tel argument, plutôt favorable à un processus d'élimination-addition, est trop incertain pour que l'on puisse

D) - Conclusion.

Il est donc possible de rejeter le schéma n° 6 précédemment proposé. Nous pensons que la substitution de l'halogène d'un halogéno-3 butène-3 nitrile par un nucléophile sulfuré doit évoluer de la manière suivante (schéma n°7) :

- Schéma n° 7 -

Le nitrile bromé réagit exclusivement par élimination-addition suivant (I) $\longrightarrow$ (2) $\longrightarrow$ (3), les composés crotoniques se formant dans la transposition (4).

Les réactions du nitrile chloré se déroulent, pour partie, d'une

manière identique ; mais dans ce cas, l'isomérisation prototropique du substrat en chloro-3 butène-2 nitrile cis (5) $\longrightarrow$ (6) s'effectue simultanément. A partir de ce nitrile, on peut atteindre les produits conjugués de configuration cis par substitution directe (7) $\longrightarrow$ (8) et leurs isomères trans par élimination-addition suivant (9) $\longrightarrow$ (10) $\longrightarrow$ (11). Puisque les dérivés crotoniques se trouvent principalement sous forme cis, on peut être assuré que la réaction évolue selon (7) $\longrightarrow$ (8) ; cette conclusion est corroborée par l'absence de butyne-2 nitrile dans le mélange réactionnel au cours de la substitution.



- CHAPITRE HUITIEME -

☐ none ☐ weak ☐ strong ☐ 11 ☐ 12 ☐ 13 ☐ 14 ☐ 15 ☐ 16 ☐ 17 ☐ 18 ☐ 19 ☐ 20 ☐ 21 ☐ 22 ☐ 23 ☐ 24 ☐ 25 ☐ 26 ☐ 27 ☐ 28 ☐ 29 ☐ 30 ☐ 31 ☐ 32 ☐ 33 ☐ 34 ☐ 35 ☐ 36 ☐ 37 ☐ 38 ☐ 39 ☐ 40 ☐ 41 ☐ 42 ☐ 43 ☐ 44 ☐ 45 ☐ 46 ☐ 47 ☐ 48 ☐ 49 ☐ 50 ☐ 51 ☐ 52 ☐ 53 ☐ 54 ☐ 55 ☐ 56 ☐ 57 ☐ 58 ☐ 59 ☐ 60 ☐ 61 ☐ 62 ☐ 63 ☐ 64 ☐ 65 ☐ 66 ☐ 67 ☐ 68 ☐ 69 ☐ 70 ☐ 71 ☐ 72 ☐ 73 ☐ 74 ☐ 75 ☐ 76 ☐ 77 ☐ 78 ☐ 79 ☐ 80 ☐ 81 ☐ 82 ☐ 83 ☐ 84 ☐ 85 ☐ 86 ☐ 87 ☐ 88 ☐ 89 ☐ 90 ☐ 91 ☐ 92 ☐ 93 ☐ 94 ☐ 95 ☐ 96 ☐ 97 ☐ 98 ☐ 99 ☐ 100 ☐ 101 ☐ 102 ☐ 103 ☐ 104 ☐ 105 ☐ 106 ☐ 107 ☐ 108 ☐ 109 ☐ 110 ☐ 111 ☐ 112 ☐ 113 ☐ 114 ☐ 115 ☐ 116 ☐ 117 ☐ 118 ☐ 119 ☐ 120 ☐ 121 ☐ 122 ☐ 123 ☐ 124 ☐ 125 ☐ 126 ☐ 127 ☐ 128 ☐ 129 ☐ 130 ☐ 131 ☐ 132 ☐ 133 ☐ 134 ☐ 135 ☐ 136 ☐ 137 ☐ 138 ☐ 139 ☐ 140 ☐ 141 ☐ 142 ☐ 143 ☐ 144 ☐ 145 ☐ 146 ☐ 147 ☐ 148 ☐ 149 ☐ 150 ☐ 151 ☐ 152 ☐ 153 ☐ 154 ☐ 155 ☐ 156 ☐ 157 ☐ 158 ☐ 159 ☐ 160 ☐ 161 ☐ 162 ☐ 163 ☐ 164 ☐ 165 ☐ 166 ☐ 167 ☐ 168 ☐ 169 ☐ 170 ☐ 171 ☐ 172 ☐ 173 ☐ 174 ☐ 175 ☐ 176 ☐ 177 ☐ 178 ☐ 179 ☐ 180 ☐ 181 ☐ 182 ☐ 183 ☐ 184 ☐ 185 ☐ 186 ☐ 187 ☐ 188 ☐ 189 ☐ 190 ☐ 191 ☐ 192 ☐ 193 ☐ 194 ☐ 195 ☐ 196 ☐ 197 ☐ 198 ☐ 199 ☐ 200 ☐ 201 ☐ 202 ☐ 203 ☐ 204 ☐ 205 ☐ 206 ☐ 207 ☐ 208 ☐ 209 ☐ 210 ☐ 211 ☐ 212 ☐ 213 ☐ 214 ☐ 215 ☐ 216 ☐ 217 ☐ 218 ☐ 219 ☐ 220 ☐ 221 ☐ 222 ☐ 223 ☐ 224 ☐ 225 ☐ 226 ☐ 227 ☐ 228 ☐ 229 ☐ 230 ☐ 231 ☐ 232 ☐ 233 ☐ 234 ☐ 235 ☐ 236 ☐ 237 ☐ 238 ☐ 239 ☐ 240 ☐ 241 ☐ 242 ☐ 243 ☐ 244 ☐ 245 ☐ 246 ☐ 247 ☐ 248 ☐ 249 ☐ 250 ☐ 251 ☐ 252 ☐ 253 ☐ 254 ☐ 255 ☐ 256 ☐ 257 ☐ 258 ☐ 259 ☐ 260 ☐ 261 ☐ 262 ☐ 263 ☐ 264 ☐ 265 ☐ 266 ☐ 267 ☐ 268 ☐ 269 ☐ 270 ☐ 271 ☐ 272 ☐ 273 ☐ 274 ☐ 275 ☐ 276 ☐ 277 ☐ 278 ☐ 279 ☐ 280 ☐ 281 ☐ 282 ☐ 283 ☐ 284 ☐ 285 ☐ 286 ☐ 287 ☐ 288 ☐ 289 ☐ 290 ☐ 291 ☐ 292 ☐ 293 ☐ 294 ☐ 295 ☐ 296 ☐ 297 ☐ 298 ☐ 299 ☐ 300 ☐ 301 ☐ 302 ☐ 303 ☐ 304 ☐ 305 ☐ 306 ☐ 307 ☐ 308 ☐ 309 ☐ 310 ☐ 311 ☐ 312 ☐ 313 ☐ 314 ☐ 315 ☐ 316 ☐ 317 ☐ 318 ☐ 319 ☐ 320 ☐ 321 ☐ 322 ☐ 323 ☐ 324 ☐ 325 ☐ 326 ☐ 327 ☐ 328 ☐ 329 ☐ 330 ☐ 331 ☐ 332 ☐ 333 ☐ 334 ☐ 335 ☐ 336 ☐ 337 ☐ 338 ☐ 339 ☐ 340 ☐ 341 ☐ 342 ☐ 343 ☐ 344 ☐ 345 ☐ 346 ☐ 347 ☐ 348 ☐ 349 ☐ 350 ☐ 351 ☐ 352 ☐ 353 ☐ 354 ☐ 355 ☐ 356

REACTIONS NUCLEOPHIQUES sur les HALOGENO-3 BUTENE-3

OATES d'ETHYLE

[illegible]

I - REACTIONS avec les IONS ETHYLATE

A - Evolution de la réaction

Si l'on utilise un rapport molaire ester/base > 1 , la réaction du bromo-3 butène-3 oate d'éthyle avec les ions éthylate donne naissance à un seul produit d'élimination : le butadiène-2,3 nitrile.

Dans les mêmes conditions opératoires, l'ester chloré conduit à un mélange de butadiène-2,3 avec d'éthyle et de butyne-2 avec d'éthyle contenant moins de 10% d'ester acétylénique.

Puisqu'il est exclu que le butyne-2 oate d'éthyle puisse résulter d'une transposition de l'ester allénique dans le milieu, on doit envisager sa formation à partir d'un ester β -chlorocrotonique issu d'une prototropie initiale du substrat. Effectivement, la chromatographie en phase vapeur permet de déceler la présence du chloro-3 butène-2 oate d'éthyle cis au cours de la réaction.

L'isomérisation prototropique du chloro-3 butène-3 oate d'éthyle, sous l'influence des ions éthylate, est beaucoup moins marquée que celle du nitrile correspondant. Elle reste cependant suffisante pour perturber notablement son étude cinétique.

L'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis constitue le produit de la réaction lorsque celle-ci est effectuée en employant un rapport molaire ester/base < 1 ; ce dérivé crotonique résulte alors d'une addition d'éthanol à l'ester allénique intermédiaire et d'une transposition.

L'action des ions éthylate sur les halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle peut s'interpréter par le schéma n° 5 (p. 104) déjà utilisé pour expliquer les réactions des halogéno-3 butènes-3 nitriles avec le même nucléophile. Si l'on tient compte des résultats obtenus lors des additions d'éthanol au butadiène-2,3 oate d'éthyle (p. 37), on peut conclure que la réaction du bromo-3 butène-3 oate d'éthyle évolue uniquement selon (I) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (5) $\rightarrow$ (6).

Au moins 90% de l'ester chloré réagit par la même voie ; une petite partie cependant subit d'abord la transposition suivie d'une élimination donnant le butyne-2 oate d'éthyle selon (I) $\rightarrow$ (7) $\rightarrow$ (8) $\rightarrow$ (9) $\rightarrow$ (10).

B) - Mécanisme des réactions d'élimination

L'établissement du mécanisme des réactions d'élimination des halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle avec les ions éthylate se heurte aux difficultés déjà rencontrées avec les nitriles β -halogénovinylacétiques. En particulier, l'ester bromé réagit trop rapidement pour que sa constante de vitesse puisse être mesurée avec précision.

Par contre, on peut étudier, par les techniques habituelles, la réaction des ions méthylate avec l'ester bromé qui donne également naissance au butadiène-2,3 oate d'éthyle.

Enfin, l'échange isotopique fournit quelques indications sur le processus d'élimination de l'ester chloré.

I°) Effet cinétique isotopique

- tableau n° 35 -

-:-:-:-:-:-:-:-

Constantes de vitesse k des réactions des bromo-3 butène-3 oates d'éthyle, hydrogéné ou deutérié sur le carbone 2, avec CH_3O^- dans CH_3OH à -20°C .

:	:	:
:	:	:
Substrat	$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CHD}-\text{CO}_2\text{Et}$
:	:	:
:	:	:
$10^3 \cdot k \text{ l. mole}^{-1} \text{ s.}^{-1}$	I37	69,3
:	:	:

Les résultats obtenus (tableau n°38) montrent que le rapport des vitesses de réaction des esters bromé et chloré est plus élevé avec les ions éthanethiolate qu'avec les ions phénethiolate.

$$\text{EtS}^- : k_{\text{Br}} / k_{\text{Cl}} = 4,7 \quad ; \quad \text{PhS}^- : k_{\text{Br}} / k_{\text{Cl}} = 2,1$$

C) Echange isotopique

Les réactions d'échange isotopique ont été effectuées au départ de substrats hydrogénés dans l'éthanol deutérié (tableau n°39).

- Tableau n° 39 -

—:—:—:—:—:—:—:—:—

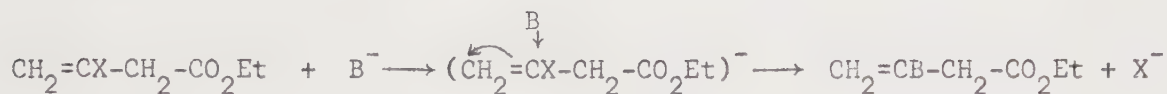
Echange isotopique dans le substrat ou le produit de substitution non conjugué (VI) lors des réactions des halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$.

Substrat	Nucléophile	% réaction	% d'échange			
			produit de substitution non conjugué		Substrat	
			$\text{CH}_2=$	$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=$	$-\text{CH}_2-$
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	EtS^-	70	0	25	0	0
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	"	70	0	25	0	0
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	PhS^-	70	0	0	0	0
$\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$	"	70	0	0	0	0

Seules les réactions utilisant les ions éthanethiolate donnent lieu à un échange isotopique dans le produit de substitution non conjugué.

D)- Conclusion

Les réactions des halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle avec les ions phènethiolate évoluent par un processus de substitution directe (schéma n°6 p. 109; voie (I) → (2) → (3)):



Cette conclusion repose :

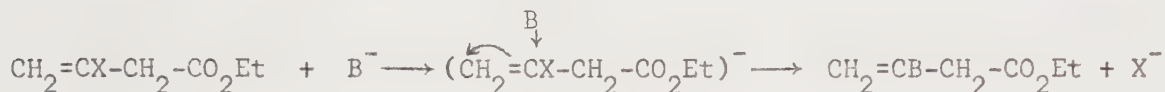
- sur la teneur élevée en produit vinylacétique dans les mélanges finals.
- sur l'absence de composés acétylénique ou allénique au cours de la réaction.
- sur les résultats des réactions d'échange isotopique.
- sur la faible différence de vitesse de réaction entre les esters chloré et bromé.

Nous admettons ici encore que les produits crotoniques formés résultent d'une transposition des dérivés vinylacétiques primaires.

Par contre, nous pensons que les réactions des esters β-halogénovinyl-acétiques avec les ions éthanethiolate se dérouleraient par un processus d'élimination-addition identique à celui que nous avons proposé pour rendre compte de l'action du même nucléophile sur le bromo-3 butène-3 nitrile (schéma n° 7, p.112) voie (I) → (2) → (3) → (4). Ce mécanisme rend compte des échanges isotopiques observés.

D)- Conclusion

Les réactions des halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle avec les ions phènethiolate évoluent par un processus de substitution directe (schéma n°6 p. 109; voie (I) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3)):



Cette conclusion repose :

- sur la teneur élevée en produit vinylacétique dans les mélanges finals.
- sur l'absence de composés acétylénique ou allénique au cours de la réaction.
- sur les résultats des réactions d'échange isotopique.
- sur la faible différence de vitesse de réaction entre les esters chloré et bromé.

Nous admettons ici encore que les produits crotoniques formés résultent d'une transposition des dérivés vinylacétiques primaires.

Par contre, nous pensons que les réactions des esters β -halogénovinyl-acétiques avec les ions éthanethiolate se dérouleraient par un processus d'élimination-addition identique à celui que nous avons proposé pour rendre compte de l'action du même nucléophile sur le bromo-3 butène-3 nitrile (schéma n° 7, p.112) voie (I) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3) $\rightarrow$ (4). Ce mécanisme rend compte des échanges isotopiques observés.

- CHAPITRE NEUVIEME -

1. ☐ 2. ☐ 3. ☐ 4. ☐ 5. ☐ 6. ☐ 7. ☐ 8. ☐ 9. ☐ 10. ☐ 11. ☐ 12. ☐ 13. ☐ 14. ☐ 15. ☐ 16. ☐ 17. ☐ 18. ☐ 19. ☐ 20. ☐ 21. ☐ 22. ☐ 23. ☐ 24. ☐ 25. ☐ 26. ☐ 27. ☐ 28. ☐ 29. ☐ 30. ☐ 31. ☐ 32. ☐ 33. ☐ 34. ☐ 35. ☐ 36. ☐ 37. ☐ 38. ☐ 39. ☐ 40. ☐ 41. ☐ 42. ☐ 43. ☐ 44. ☐ 45. ☐ 46. ☐ 47. ☐ 48. ☐ 49. ☐ 50. ☐ 51. ☐ 52. ☐ 53. ☐ 54. ☐ 55. ☐ 56. ☐ 57. ☐ 58. ☐ 59. ☐ 60. ☐ 61. ☐ 62. ☐ 63. ☐ 64. ☐ 65. ☐ 66. ☐ 67. ☐ 68. ☐ 69. ☐ 70. ☐ 71. ☐ 72. ☐ 73. ☐ 74. ☐ 75. ☐ 76. ☐ 77. ☐ 78. ☐ 79. ☐ 80. ☐ 81. ☐ 82. ☐ 83. ☐ 84. ☐ 85. ☐ 86. ☐ 87. ☐ 88. ☐ 89. ☐ 90. ☐ 91. ☐ 92. ☐ 93. ☐ 94. ☐ 95. ☐ 96. ☐ 97. ☐ 98. ☐ 99. ☐ 100. ☐

PARTIE EXPERIMENTALE : les MATIERES PREMIERES

[A000001](#) [A000002](#) [A000003](#) [A000004](#) [A000005](#) [A000006](#) [A000007](#) [A000008](#) [A000009](#) [A000010](#) [A000011](#) [A000012](#) [A000013](#) [A000014](#) [A000015](#) [A000016](#) [A000017](#) [A000018](#) [A000019](#) [A000020](#) [A000021](#) [A000022](#) [A000023](#) [A000024](#) [A000025](#) [A000026](#) [A000027](#) [A000028](#) [A000029](#) [A000030](#) [A000031](#) [A000032](#) [A000033](#) [A000034](#) [A000035](#) [A000036](#) [A000037](#) [A000038](#) [A000039](#) [A000040](#) [A000041](#) [A000042](#) [A000043](#) [A000044](#) [A000045](#) [A000046](#) [A000047](#) [A000048](#) [A000049](#) [A000050](#) [A000051](#) [A000052](#) [A000053](#) [A000054](#) [A000055](#) [A000056](#) [A000057](#) [A000058](#) [A000059](#) [A000060](#) [A000061](#) [A000062](#) [A000063](#) [A000064](#) [A000065](#) [A000066](#) [A000067](#) [A000068](#) [A000069](#) [A000070](#) [A000071](#) [A000072](#) [A000073](#) [A000074](#) [A000075](#) [A000076](#) [A000077](#) [A000078](#) [A000079](#) [A000080](#) [A000081](#) [A000082](#) [A000083](#) [A000084](#) [A000085](#) [A000086](#) [A000087](#) [A000088](#) [A000089](#) [A000090](#) [A000091](#) [A000092](#) [A000093](#) [A000094](#) [A000095](#) [A000096](#) [A000097](#) [A000098](#) [A000099](#)

INDICATIONS GENERALES

Les spectres I.R. ont été réalisés sur un appareil BECKMANN IR 7 ; leur interprétation a été purement fonctionnelle.

Les spectres de R.M.N., pris en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN A 60 (60 Mc/s) avec le tétraméthylsilane comme étalon interne.

La chromatographie en phase vapeur analytique a été effectuée sur un appareil AEROGRAPH A 202 et la chromatographie préparative sur un AEROGRAPH AUTOPREP A 700.

Enfin, les points de fusion ont été mesurés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil TOTTOLI ; ils ne sont pas corrigés.

I - SERIE β -BROMOVINYLCETIQUE

A- Bromo-3 butène-3 nitrile

Le bromo-3 butène-3 nitrile a été synthétisé par la méthode de KURTZ (21).

Un ballon KELLER de 2 500 cm³, dans lequel plonge un thermomètre et une électrode combinée reliée à un pH-mètre, est muni d'un réfrigérant ascendant et de deux ampoules à robinet. Le liquide réactionnel pourra être porté et maintenu à la température désirée par une plaque chauffante et brassé par un agitateur magnétique.

On introduit dans le ballon 1 000 cm³ d'une solution aqueuse de bromure de sodium à 300 g./l., 6,5 g. de cyanure cuivreux et 1 g. de cuivre en poudre. On porte à 95° en agitant.

On acidifie alors par 10 cm³ d'une solution d'acide bromhydrique (azéotrope à 48%) et amène le pH à la valeur 2,8 par addition d'une quantité convenable d'une solution aqueuse de cyanure de sodium à 350 g./l..

On ajoute d'un coup 400 g. (2 moles) de dibromo-2,3 propène (20) et règle le chauffage de façon à obtenir durant toute la durée de la réaction un léger reflux au réfrigérant. Le pH diminue indiquant le déclenchement de la substitution ; par addition progressive de petites doses supplémentaires de la solution de cyanure, on ramène sa valeur entre 2,5 et 2,8 aussi longtemps qu'elle tend à s'en écarter. C'est seulement lorsque le pH ne varie plus, ce résultat étant atteint généralement au bout de 5 heures, qu'on peut considérer la réaction comme terminée. On prolonge le chauffage pendant une heure encore avant de laisser refroidir. Le liquide se sépare alors en deux phases. On décante la couche inférieure organique, extrait les eaux 3 fois à l'éther, joint les extraits étherés à la couche organique, sèche une nuit sur sulfate de sodium et distille.

Cette dernière opération permet d'isoler finalement 126 g. (Rdt = 43 %) d'un liquide que ses propriétés caractérisent comme le bromo-3 butène-3 nitrile attendu.

$$Eb_{17} = 62-63^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21} = 1,4858 \quad ; \quad d_4^{21} = 1,527$$

R.M. théor. pour C₄H₄BrN : 27,79 ; mes : 27,63

* Spectre I.R. : n° 1.

Spectre R.M.N. : cf. p. 47.

Analyse : C₄H₄BrN, Calc. % : C 32,90 H 2,76 Br 54,74 N 9,59

Tr. : 33,41 2,82 54,85 9,42

= = = = =

* Les spectres I.R. et R.M.N. de nos produits ont été effectués par Mme VESSIERE et Melle LACOMBE. Qu'elles veuillent bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

On obtient également dans cette préparation environ 2g. de butadiène-2,3 nitrile et 15 g. de bromo-2 propène-I ol-3 identique à celui qui résulte de l'action d'une solution de carbonate de potassium sur le dibromo-2,3 propène.

Bromo-2 propène-I ol-3

$$Eb_{17} = 56-57^{\circ} ; n_D^{21} = 1,5003 ; d_4^{21} = 1,629$$

$$Litt. (89): Eb_{21} = 62^{\circ} ; n_D^{18} = 1,500 ; d_4^{18} = 1,621$$

$$Spectre I.R. : n^{\circ} 2 \quad 1623 \text{ cm}^{-I} : >C=C<$$

$$3322 \text{ cm}^{-I} : -O-H$$

$$\begin{aligned} Spectre R.M.N. : \quad -OH &: 4,51 \quad 10^{-6} \quad (\text{singulet, intensité } 1) \\ -CH_2- &: 4,16 \quad 10^{-6} \quad (\text{intensité } 2) \\ CH_2= &: 5,54 \text{ et } 5,91 \quad 10^{-6} \quad (\text{intensité } 1 + 1) \end{aligned}$$

Les nombreux essais réalisés montrent que ni la vitesse de la substitution ni la quantité finale de nitrile obtenue ne varient sensiblement pourvu qu'on opère dans une gamme de pH comprise entre 1,5 et 3,5.

Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 3,5, le rendement en bromo-3 butène-3 nitrile baisse sensiblement ; le mélange réactionnel contient alors une proportion notable de butadiène-2,3 nitrile.

Dans quelques préparations (90), nous avons employé une solution saturée de chlorure de sodium comme liquide support ; dans ces conditions, le rendement en nitrile bromé ne dépasse pas 25 % en raison de la formation simultanée de chloro-3 butène-3 nitrile résultant d'un échange d'halogène sur le carbone 3.

B) - Bromo-3 butène-3 oate d'éthyle

Le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle résulte de l'action de chlorure d'hydrogène sec en présence d'éthanol absolu sur le bromo-3 butène-3 nitrile.

A 86,5 g. de nitrile (0,59 mole), on ajoute 60 cm³ d'éthanol absolu et 120 cm³ d'éther anhydre. Le mélange étant refroidi à -15°, on fait passer un courant de chlorure d'hydrogène sec jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé (durée 4 heures environ). On laisse reposer une nuit puis on chasse, aussi complètement que possible, le chlorure d'hydrogène à la trompe à vide. On détruit alors le chlorhydrate d'imino-éther par addition de 150 cm³ d'eau et chauffage du mélange pendant 30 mn. aux environs de 50°. Deux couches se séparent ; on recueille la phase organique par décantation. Les eaux sont neutralisées par addition de carbonate de sodium, puis extraites 3 fois à l'éther. Les extraits étherés, joints au liquide organique, sont séchés sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, deux tours de distillation fournissent finalement 96,5 g. (Rdt = 84%) d'un liquide à odeur fruitée que ses propriétés caractérisent comme le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle :

$$Eb_{15} = 70,5-71,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20,5} = 1,4641 \quad ; \quad d_4^{20,5} = 1,388$$

$$Litt. (22) : Eb_{25} = 85^{\circ} \quad ; \quad n_D^{23} = 1,4650$$

R.M. théor. pour C₆H₉BrO₂ : 38,86 ; mes. : 38,37

Spectre I.R. : n°3

Spectre R.M.N. : cf. p. 47.

P.M. théor. pour C₆H₉BrO₂ : 194 ; mes : 194,1 (saponification).

Analyse : C₆H₉BrO₂, Calc. % : C 37,32 H 4,70 Br 41,40 O 16,58

Tr. : 37,33 4,53 41,50 16,42

C - Bromo-3 butène-3 amide

A -5°, on traite 11 g. (0,075 mole) de bromo-3 butène-3 nitrile par 2,7 cm³ d'acide sulfurique concentré selon la technique de P. VAN DER STRAETEN et A. BRUYLANTS (91). On laisse revenir lentement à la température ambiante et l'on abandonne à la cristallisation.

Après un mois, le mélange partiellement cristallisé est repris par l'eau glacée, puis neutralisé par du carbonate de sodium. On décante la phase aqueuse ; la couche organique pâteuse est traitée par une petite quantité d'éther, ce qui produit la précipitation presque totale de l'amide. Après filtration quatre recristallisations dans le benzène permettent d'obtenir 4,5 g. (Rdt = 37 %) d'un solide incolore constituant le bromo-3 butène-3 amide.

$$F = 130,5 - 131,5^{\circ}$$

Spectre I.R. : n° 4 3475 et 3366 cm^{-1} : >N-H

1681 cm^{-1} : >C=O 1620 cm^{-1} : >C=C<

1584 cm^{-1} : déformation du groupement NH_2

Analyse : $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrNO}$,	Calc. % :	C 29,29	H 3,69	Br 48,72	N 8,54	O 9,75
	Tr. :	29,48	3,72	48,70	8,31	9,84

D- Acide bromo-3 butène-3 oïque

1°) Hydrolyse du bromo-3 butène-3 nitrile

Dans un ballon de 100 cm^3 , muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur rotatif, on place 29 g. (0,2 mole) de bromo-3 butène-3 nitrile et 22 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé 2 heures sous agitation ; il brunit et du chlorure d'ammonium précipite. On refroidit et ajoute 20 cm^3 d'eau. Après décantation de la couche organique, les extraits étherés de la couche aqueuse sont joints à la phase organique et séchés sur sulfate de sodium.

On chasse l'éther ; un tour de distillation permet d'isoler 16 g. (Rdt = 53%) d'un produit qui cristallise par refroidissement et qui constitue l'acide attendu.

$Eb_{15} = 109-111^{\circ}$; $F = 46-47^{\circ}$ (éther de pétrole).

P.M. théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 165 ; mes. : 164,0 (acidimétrie).

Spectre I.R. : n° 5

1702 cm^{-1} ; >C=O

1620 cm^{-1} ; >C=C<

Spectre R.M.N. : cf. p.47.

Analyse : $C_4H_5BrO_2$, Calc. % : C 29,11 H 3,05 Br 48,44 O 19,39

Tr. : 29,40 3,11 47,95 19,06

2°) Hydrolyse du bromo-3 butène-3 oate d'éthyle

On chauffe à reflux, durant 3 heures, 15 g. (0,08 mole) de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle, 11 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 10 cm³ d'eau. Après refroidissement, on ajoute 80 cm³ d'eau, extrait 3 fois à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille. On obtient finalement 6 g. (Rdt = 47 %) d'un acide présentant les mêmes caractéristiques que celui obtenu par hydrolyse du bromo-3 butène-3 nitrile.

II - SERIE β -CHLOROVINYLLACETIQUE

Les composés de cette série ont été antérieurement préparés par VESSIERE (18).

A) - Chloro-3 butène-3 nitrile

Le chloro-3 butène-3 nitrile est obtenu, avec un rendement de 50 %, par cyanuration du dichloro-2,3 propène selon le procédé de KURTZ (21).

III g. (1 mole) de dichloro-2,3 propène fournissent 51 g. de nitrile chloré :

$$Eb_{13} = 41-42^{\circ} \quad ; \quad n_D^{19} = 1,4512 \quad ; \quad d_4^{19} = 1,105$$

$$\text{Litt. (18)} : Eb_{11} = 39,5-40,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21,5} = 1,450 \quad ; \quad d_4^{21,5} = 1,095$$

Spectre I.R. : n°6

Spectre R.M.N. : cf. p.47.

B) Chloro-3 butène-3 oate d'éthyle

Par action du chlorure d'hydrogène sec, en présence d'éthanol absolu, on transforme facilement le chloro-3 butène-3 nitrile en ester éthylique. La technique utilisée est celle adoptée pour la préparation du bromo-3 butène-3 oate d'éthyle (p.123).

A partir de 60 g. de nitrile (0,59 mole), on obtient finalement 63 g. (Rdt = 72 %) de chloro-3 butène-3 oate d'éthyle.

$$Eb_{17} = 56,5-57,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{18,5} = 1,4419 \quad ; \quad d_4^{18,5} = 1,094$$

$$\text{Litt. (18)} : Eb_{11} = 52-53^{\circ} \quad ; \quad n_D^{22} = 1,4398 \quad ; \quad d_4^{22} = 1,083$$

Spectre I.R. : n°7

Spectre R.M.N. : cf. p. 47.

III - SERIE β -BROMOCROTONIQUE

A) Préparation du bromure d'hydrogène sec.

Dans un erlenmeyer de 500 cm³ rodé, équipé d'une ampoule à brome et d'une tubulure latérale de dégagement, on dissout 70 g. de naphthalène (0,55 mole) dans 200 cm³ de tétraline.

Dans cette solution brassée énergiquement par un agitateur magnétique, on fait tomber goutte à goutte, en 2 à 3 heures, 90 g. (0,57 mole) de brome.

La tubulure latérale de l'erlenmeyer est connectée à un laveur de Durand contenant du tétrachlorure de carbone. Enfin, le bromure d'hydrogène est séché par passage dans une colonne reliée au Durand et garnie de plaquettes de bromure de calcium fondu.

B) Bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans.

Dans un ballon à entraîner de 500 cm³, on met en solution 32,5 g. (0,5 mole) de butyne-2 nitrile dans 150 cm³ d'éther anhydre. En maintenant le milieu réactionnel à 0°, on fait barboter lentement 0,55 mole de bromure d'hydrogène sec, ce qui demande de 2 à 3 heures. On laisse alors reposer 2 heures ; on chasse ensuite l'hydracide qui n'aurait pas réagi par passage d'un courant d'air sec dans la solution étherée; on sèche cette dernière sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

Six opérations menées de manière identique et utilisant 195 g. de butyne-2 nitrile (3 moles) permettent d'obtenir quatre fractions dont la pureté a été reconnue par chromatographie en phase vapeur.

(a) - Eb₁₅₀ = 61-62° : 66 g.

(b) - Eb₁₇ = 43,5-44° : 36 g.

(c) - Eb₁₇ = 73,5-74° : 192 g.

(d) - Eb₁₆ = 95-96° : 19 g.

La fraction (a) possède les constantes physiques du butyne-2 nitrile (p. 141).

La fraction (b) constitue le bromo-3 butène-2 nitrile cis.

$$Eb_{17} = 43,5-44^{\circ} \quad ; \quad F = 14,5-15,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21,5} = 1,5042 \quad ; \quad d_4^{21,5} = 1,502$$

R.M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79 ; mes. : 28,79

Spectre I.R. : n° 8

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_4H_4BrN , Calc. % : C 32,90 H 2,76 Br 54,74 N 9,59

Tr. : 32,98 2,96 54,59 9,67

La fraction (c) constitue le bromo-3 butène-2 nitrile trans.

$$Eb_{17} = 73,5-74^{\circ} \quad ; \quad F = -3, -2^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21,5} = 1,5019 \quad ; \quad d_4^{21,5} = 1,520$$

R.M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79 ; mes. : 28,36

Spectre I.R. : n° 9

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_4H_4BrN , Calc. % : C 32,90 H 2,76 Br 54,74 N 9,59

Tr. : 32,82 2,86 54,77 9,66

Enfin les propriétés de la fraction (d) la caractérisent comme le dibromo-3, 3 butane nitrile $CH_3-CBr_2-CH_2-CN$.

$$Eb_{16} = 95-96^{\circ} \quad ; \quad F = 15,5-16^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20} = 1,5260 \quad ; \quad d_4^{20} = 1,929$$

R.M. théor. pour $C_4H_5Br_2N$: 36,11 ; mes. : 36,03

Spectre I.R. : n° 10 2.245 cm^{-1} : $-\text{C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. ; CH_3- : $2,66 \cdot 10^{-6}$ (singulet intensité 3)

$-\text{CH}_2-$: $3,62 \cdot 10^{-6}$ (singulet intensité 2)

Analyse $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$, Calc. % : C 21,14 H 2,20 Br 70,48 N 6,16

Tr. : 21,30 2,18 70,29 6,31

Le rendement global en nitriles bromés est de 55 %, le mélange étant constitué de 15 % de (b), 80 % de (c) et 5 % de (d). 35 % du nitrile acétylénique mis en oeuvre est finalement récupéré.

L'addition de bromure d'hydrogène sec au butyne-2 nitrile a été réalisée dans différents solvants en utilisant un mode opératoire identique à celui qui vient d'être décrit. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau n° 2 (p.18).

Addition d'acide bromhydrique en solution aqueuse au butyne-2 nitrile

Dans un erlenmeyer de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe vers 80° , durant 6 heures, en agitant, un mélange de 16,2 g. (0,25 mole) de butyne-2 nitrile, 65 cm^3 d'acide bromhydrique (azéotrope à 48 %) et 6 g. de bromure cuivreux.

Après refroidissement, on ajoute environ 100 cm^3 d'eau, neutralise partiellement le mélange par addition de carbonate acide de sodium et extrait 3 fois à l'éther. On sèche les extraits étherés sur sulfate de sodium et chasse l'éther.

La distillation finale fournit 21 g. (Rdt = 59 %) de bromo-3 butène-2 nitrile trans, de constantes physiques identiques à celles indiquées précédemment (p.129). Le résidu de cette distillation, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 93° ; il constitue l'acide bromo-3 butène-2 oïque trans (p. 134).

C - Bromo-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans1°) Addition de bromure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle.

Dans un ballon à entraîner de 500 cm³, on mélange 56 g. (0,5 mole) de butyne-2 oate d'éthyle et 150 cm³ d'hexane. Le milieu réactionnel étant maintenu à 0°, on y fait barboter lentement 0,55 mole de bromure d'hydrogène sec. On laisse reposer deux heures puis, par passage d'un courant d'air sec dans la solution, on élimine le bromure d'hydrogène qui n'aurait pas réagi. On chasse le solvant et soumet le résidu à une série de distillations fractionnées sous vide.

Quatre opérations menées de manière identique et mettant au total en oeuvre 224 g. de butyne-2 oate d'éthyle (2 moles), fournissent quatre fractions :

(a) - Eb₁₇ = 59-60° : 92 g.

(b) - Eb₂₀ = 67,5-68,5°:102 g.

(c) - Eb₁₇ = 84-85° : 74 g.

(d) - Eb₁₇ = 101-102° : 13 g.

La fraction (a) possède les constantes physiques du butyne-2 oate d'éthyle initial (p.143).

La fraction (b) constitue le bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis attendu.

Eb₂₀ = 67,5-68,5° ; n_D²⁰ = 1,4802 ; d₄²⁰ = 1,364

R.M. théor. pour C₆H₉BrO₂ : 38,86 ; mes. : 40,21

Spectre I.R. : n° 11

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C ₆ H ₉ BrO ₂	Calc. % :	C 37,32	H 4,70	Br 41,40	O 16,58
	Tr. :	37,66	4,74	41,36	16,23

La fraction (c) est l'isomère trans du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle.

$$Eb_{17} = 84-85^{\circ} \quad ; \quad n_D^{17} = 1,4860 \quad ; \quad d_4^{17} = 1,401$$

R.M. théor. pour $C_6H_9BrO_2$: 38,86 ; mes. : 39,63

Spectre I.R. : n° 12

Spectre R.M.N. : cf. p.55.

Analyse $C_6H_9BrO_2$, Calc. % :	C	37,32	H	4,70	Br	41,40	O	16,58
Tr. :		37,18		4,76		41,05		16,58

Enfin la fraction (d) contient principalement un ester dibromé saturé : le dibromo-2,3 butanoate d'éthyle : $CH_3-CHBr-CHBr-CO_2-Et$. Ce dernier composé n'a pas été obtenu parfaitement pur.

$$Eb_{17} = 101-102^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20} = 1,5020 \quad ; \quad d_4^{20} = 1,701$$

R.M. théor. pour $C_6H_{10}Br_2O_2$: 47,07 ; mes. : 47,52

Spectre I.R. : n° 13 1736 cm^{-1} : $>C=O$

Spectre R.M.N. : $-CH_3$: 1,92 10^{-6} (doublet intensité 3)

$-CHBr-$: signaux mal résolus centrés à 4,35 10^{-6}
(intensité 2)

Analyse $C_6H_{10}Br_2O_2$, Calc. % :	C	26,27	H	3,65	Br	58,39	O	11,67
Tr. :		26,32		3,57		58,66		11,87

Le rendement en esters bromés est égal à 48 %, le mélange étant constitué de 55 % de bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis, 40 % d'isomère trans et 5 % d'ester dibromé saturé. D'autre part, 40 % environ de l'ester acétylénique est retrouvé inattaqué.

Lorsque l'éther est employé comme solvant, la composition finale du mélange, qualitativement identique, est quantitativement différente ; l'isomère trans est alors le produit le plus abondant (tableau n° 3 p. 19).

L'action d'une solution d'acide bromhydrique (azéotrope) sur le butyne-2 oate d'éthyle, en présence de bromure cuivreux, dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour le butyne-2 nitrile (p. 130) donne naissance à un mélange de bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans et d'acide bromo-3 butène-2 oïque trans.

Au départ de 28 g. (0,25 mole) de butyne-2 oate d'éthyle on obtient finalement 30 g. d'ester et 14 g. d'acide bromé trans.

2°) Isomérisation du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans

10 g. de bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans sont exposés, durant 6 heures, à la lumière solaire. Une chromatographie en phase vapeur indique alors que 90 % environ de l'ester initial a disparu.

Par distillation, on obtient 7 g. d'un liquide $E_{b_{17}} = 65^\circ$ présentant les constantes physiques et les caractéristiques spectrales du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis.

3°) Estérification des acides bromo-3 butène-2 oïques cis et trans

Dans un ballon de 100 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à reflux, durant 8 heures, 16,5 g. (0,1 mole) d'acide bromo-3 butène-2 oïque trans, 40 cm³ d'alcool absolu et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans 400 cm³ d'eau environ et extrait le mélange résultant 3 fois à l'éther. On sèche les extraits éthérés une nuit sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

On obtient ainsi 12,5 g. (Rdt = 65 %) d'un ester présentant les mêmes constantes physiques que le bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans (p.132).

Traité dans des conditions identiques à celles indiquées pour son isomère trans, l'acide bromo-3 butène-2 oïque cis conduit, avec un rendement de 68 % au bromo-3 butène-3 oate d'éthyle cis.

Dans ces opérations, on récupère comme résidu de la distillation, de 10 à 20 % de l'acide bromé initial.

D) Hydrolyse des esters et nitriles β -bromocrotoniques

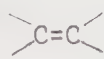
1°) - Hydrolyse des bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans

L'hydrolyse ménagée des bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans en bromo-3 butène-2 amides cis et trans n'a pu être réalisée.

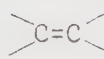
La transformation de ces nitriles en acides se révèle assez pénible, les meilleurs résultats étant obtenus par utilisation de l'acide bromhydrique fumant.

Dans un erlenmeyer de 100 cm³, on place 14,6 g. (0,1 mole) de bromo-3 butène-2 nitrile trans et 40 cm³ d'acide bromhydrique à 66 %. On porte vers 40° et agite violemment durant 8 heures.

Après refroidissement, le mélange est repris par l'eau pour dissoudre le bromure d'ammonium qui a précipité, puis neutralisé partiellement par addition de carbonate acide de sodium : deux couches se séparent. La couche organique, jointe aux extraits étherés de la phase aqueuse, est séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et distille sous vide jusqu'à $E_{b_{15}} = 80^\circ$. Le résidu recristallisé 5 fois dans l'éther de pétrole donne finalement 4,2 g. (Rdt = 25 %) d'acide bromo-3 butène-2 oïque trans.

F = 93-94°	Litt. (64) : F = 93°
Spectre I.R. : n° 14	1634 cm ⁻¹ : 
	1709 cm ⁻¹ : 

Lorsqu'on part du nitrile cis, un mode opératoire identique permet d'obtenir 5 g. (Rdt : 30 %) d'acide bromo-3 butène-2 oïque cis.

F = 53-54°	Litt. (64) : F = 55°
Spectre I.R. : n° 15	1623 cm ⁻¹ : 
	1698 cm ⁻¹ : 

2°) - Hydrolyse des bromo-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans

Traités par l'acide chlorhydrique concentré dans les mêmes conditions que le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle (p. 126), les deux esters bromés crotoniques donnent respectivement les deux acides bromo-3 butène-2 oïques cis ou trans.

IV - SERIE β -CHLOROCROTONIQUEA) Chloro-3 butène-2 nitrile cis

Le chloro-3 butène-2 nitrile cis est préparé, selon la méthode décrite par VESSIERE et MIALHE (19), par isomérisation prototropique du chloro-3 butène-3 nitrile sous l'influence de la pipéridine.

101,5 g. (1 mole) de nitrile non conjugué fournissent ainsi 76 g. (Rdt = 77%) de chloro-3 butène-2 nitrile cis présentant les constantes suivantes :

$$Eb_{725} = 123-124^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4682 \quad ; \quad d_4^{20} = 1,084$$

$$\text{Litt. (19)} : \quad Eb_{730} = 122,5-123,5 \quad ; \quad n_D^{18} = 1,4680 \quad ; \quad d_4^{18} = 1,084$$

Spectre I.R. : n° 16

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

B) Chloro-3 butène-2 nitrile trans

L'action d'une solution d'acide chlorhydrique sur le butyne-2 nitrile, en présence de chlorure cuivreux, conduit au chloro-3 butène-2 nitrile trans (19).

32,5 g. (0,5 mole) de nitrile acétylénique donnent de la sorte 29 g. (Rdt = 57%) de nitrile chloré attendu.

$$Eb_{17} = 60-61^{\circ} \quad ; \quad n_D^{22} = 1,4680 \quad ; \quad d_4^{22} = 1,093$$

$$\text{Litt. (19)} : \quad Eb_{13} = 56-57^{\circ} \quad ; \quad n_D^{18} = 1,4688 \quad ; \quad d_4^{18} = 1,094$$

Spectre I.R. : n° 17

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

C) - Chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans

Les acides chloro-3 butène-2 oïques cis et trans ainsi que leurs esters éthyliques se préparent facilement par action du pentachlorure de phosphore sur l'acétylacétate d'éthyle (10, 92, 93). Avec un excès de PCl_5 , ce sont surtout les acides qui prennent naissance. Avec la quantité stoechiométrique, on obtient le mélange des esters plus ou moins souillés d'acides. Dans ce dernier cas, la chromatographie en phase vapeur montre que le mélange contient de petites quantités d'acétylacétate d'éthyle dont l'élimination par distillation, est extrêmement pénible.

Nous avons donc jugé préférable d'accéder aux chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans en deux stades, par l'intermédiaire des acides.

Nous utilisons le mode opératoire décrit par VERNON (5) qui constitue une modification de la méthode de GEUTHER (94).

On place 500 g. (2,4 moles) de pentachlorure de phosphore et 150 cm³ de benzène dans un ballon de 1 000 cm³ à deux tubulures, équipé d'un agitateur rotatif, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à un dispositif permettant de capter l'acide chlorhydrique formé. Le ballon étant immergé dans un bain à 0°, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 195 g. (1,5 mole) d'acétylacétate d'éthyle. Cette addition terminée (durée 3 heures environ), on abandonne le mélange 24 heures à 0° en maintenant l'agitation.

On verse alors lentement le mélange réactionnel dans un mélange glace-eau brassé continuellement par un agitateur magnétique. Deux couches se séparent. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther.

D'autre part, la solution benzénique est traitée par une solution de carbonate acide de sodium. Après décantation, la phase aqueuse résultante est acidifiée et extraite trois fois à l'éther. Les différents extraits étherés sont séchés sur sulfate de sodium et fournissent, après distillation du solvant 95 g. d'un mélange brut des deux acides chloro-3 butène-2 oïques cis et trans.

La solution benzénique, après traitement au carbonate acide de sodium, est séchée sur chlorure de calcium, puis distillée pour éliminer le benzène. Le résidu, 30 g. environ, est un mélange de chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans.

Rdt en acide = 50 %

Rdt en ester = 13 %

Le mélange brut d'acides β -chlorocrotoniques ainsi obtenu est alors estérifié selon la méthode de SCHEIBLER et VOSS (11).

120,5 g. (1 mole) d'acides fournissent 122 g. (Rdt = 82 %) d'un mélange de chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans contenant 60 % d'ester cis. Quatre tours de distillation permettent de réaliser la séparation des deux stéréoisomères.

Chloro-3 butène-2 oate d'éthyle cis :

$$Eb_{14} = 55-56^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21} = 1,4551 \quad ; \quad d_4^{21} = 1,093$$

$$\text{Litt. (95) : } Eb_{13} = 56-57^{\circ} \quad ; \quad n_D^{19} = 1,4542 \quad ; \quad d_4^{19} = 1,0924$$

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Chloro-3 butène-2 oate d'éthyle trans :

$$Eb_{14} = 75-76^{\circ} \quad ; \quad n_D^{21} = 1,4587 \quad ; \quad d_4^{21} = 1,105$$

$$\text{Litt. (95) : } Eb_{14} = 76-77^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20} = 1,459 \quad ; \quad d_4^{20} = 1,1062$$

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

V - SERIE ALLENIQUE (IV)

A) Butadiène-2,3 nitrile

1°) Action d'une solution de carbonate de sodium sur le bromo-3 butène-3 nitrile

Dans un erlenmeyer de 500 cm³, équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 49 g. (0,34 mole) de bromo-3 butène-3 nitrile et 250 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 8 %.

Sans aller jusqu'au reflux, on chauffe ce mélange en agitant violemment. Lorsqu'on constate, en cessant momentanément l'agitation, que la

couche organique surnage (ce qui demande environ 1 heure), on abandonne au refroidissement. On extrait 3 fois à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

Deux tours de rectification permettent d'isoler 16 g. (Rdt = 72 %) d'un liquide puissamment lacrymogène identique au butadiène-2,3 nitrile décrit par KURTZ.

$$Eb_{55} = 51-51,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{17,5} = 1,4649 \quad ; \quad d_4^{17,5} = 0,881$$

$$\text{Litt. (21)} : \quad Eb_{50} = 50-51,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4612$$

R.M. théor. pour C_4H_3N : 19,57 ; mes. : 20,38

Spectre I.R. : n° 18 . 1967, 1934, 1108, 907 cm^{-1} : $\text{CH}_2=\text{CH}-$
2226 cm^{-1} : $-\text{C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. : 1 signal (singulet) à $5,33 \cdot 10^{-6}$: $\text{CH}_2=\text{CH}-$

Analyse C_4H_3N , Calc. % : C 73,85 H 4,61 N 21,54

Tr. : 73,45 4,73 21,67

2°) Action d'une solution de phénate de sodium sur le bromo-3 butène-3 nitrile

Dans un ballon de 250 cm^3 à deux tubulures, muni d'un agitateur rotatif et d'une ampoule à brome, on met en solution 14,6 g. (0,1 mole) de bromo-3 butène-3 nitrile dans 20 cm^3 d'éthanol absolu.

La température étant maintenue à 0° , on ajoute, en deux heures environ et en agitant, une solution de phénate de sodium obtenue par addition de 1,9 g. de sodium (0,082 atome g.) et de 8,45 g. de phénol (0,09 mole) à 45 cm^3 d'éthanol absolu. On laisse progressivement revenir à température ambiante et abandonne 24 heures. On filtre, chasse une partie de l'éthanol par distillation sous pression réduite (150 mm) et jette le résidu dans 200 cm^3 d'eau. On extrait 3 fois à l'éther, sèche les extraits étherés sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

On obtient ainsi 4 g. (Rdt = 75 %) de butadiène-2,3 nitrile présentant des constantes physiques identiques à celles indiquées au paragraphe précédent.

B) - Butadiène-2,3 oate d'éthyle

1°) Action d'une solution de carbonate de sodium sur le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle

Sans aller jusqu'à l'ébullition, on chauffe, en agitant fortement, un mélange de 32 g. (0,166 mole) de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle et de 200 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 10%. Au bout de 5 heures, on constate, en interrompant l'agitation, que la couche organique surnage. On abandonne au refroidissement, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther.

Deux tours de distillation sur le résidu permettent d'obtenir 8 g. (Rdt = 43 %) d'un liquide que ses propriétés caractérisent comme le butadiène-2 3 oate d'éthyle.

$$Eb_{15} = 42-42,5^{\circ} ; n_D^{18,5} = 1,4597 ; d_4^{18,5} = 0,972$$

$$Litt. (22) : Eb_{140} = 92-94^{\circ} ; n_D^{24} = 1,4578$$

$$R.M. \text{ théor. pour } C_6H_8O_2 : 30,52 ; \text{mes.} : 31,52$$

$$P.M. \text{ théor. pour } C_6H_8O_2 : 112 ; \text{mes.} : 111,7 \text{ (saponification).}$$

$$\text{Spectre I.R.} : n^{\circ} 19 \quad 1967, 1934, 1094 \text{ et } 848 \text{ cm}^{-1} : CH_2=C=CH-$$

$$1708 \text{ cm}^{-1} : >C=O$$

Spectre R.M.N. : signal complexe à 8 pics, d'intensité 3, compris entre 5,11 et 5,67 10^{-6} et correspondant à $CH_2=C=CH-$.
 CH_3- (éthyle) : 1,28 10^{-6} (triplet ; intensité 3)
 $-CH_2-$ (éthyle) : 4,13 10^{-6} (quadruplet intensité 2).

Analyse $C_6H_8O_2$ Calc. % : C 64,28 H 7,14 O 28,57

Tr. : 64,30 7,03 28,43

2°) Action d'une solution d'éthylate de sodium sur le bromo-3 butène-3 oate d'éthyle.

Dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour la préparation du butadiène-2,3 nitrile (p.138) on ajoute lentement une solution d'éthylate de sodium (1,9 g. de sodium dans 45 cm³ d'alcool) à une solution de 19,2 g. (0,1 mole) de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle.

On obtient finalement 7,5 g. (Rdt = 67 %) de butadiène-2,3 oate d'éthyle.

C) - Acide butadiène-2,3 oïque

On agite à froid, durant 24 heures, un mélange de 19,2 g. (0,1 mole) de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle et d'une solution de 5 g. de soude dans 130 cm³ d'eau.

Le mélange est extrait à l'éther. Après traitement habituel, ces extraits fournissent de faibles quantités (1 à 2 g.) de butadiène-2,3 oate d'éthyle et de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle initial.

Les eaux sont acidifiées par addition d'acide chlorhydrique et extraites à nouveau à l'éther. On sèche les extraits étherés sur sulfate de sodium et chasse le solvant. Le résidu, porté dans un dessiccateur à vide cristallise rapidement. Cinq recristallisations successives dans l'éther de pétrole donnent finalement 6 g. (Rdt = 53 %) de cristaux blancs qui s'identifient à l'acide butadiène-2,3 oïque.

F = 66-67°

Litt. (25) : F = 66°

P.M. théor. pour $C_4H_4O_2$: 84 ; mes. : 84,1 (acidimétrie).

Spectre I.R. : n° 20 1969, 1938, 850 cm⁻¹ : $CH_2=C=CH-$

1710 cm⁻¹ : $>C=O$

Analyse $C_4H_4O_2$, Calc. % : C 57,14 H 4,76 O 38,10

Tr. : 57,43 4,85 37,88

VI - SERIE ACETYLENIQUE

A) Butyne-2 nitrile

1°) Action de la soude sur le bromo-3 butène-3 nitrile

A 500 cm³ d'une solution de soude à 7 % agitée énergiquement et refroidie par immersion dans un bain d'eau froide, on ajoute par petites portions, en 5 minutes, 98 g. (0,67 mole) de bromo-3 butène-3 nitrile. On maintient l'agitation 10 minutes encore.

On décante alors la couche supérieure organique, extrait les eaux 3 fois à l'éther, joint les extraits étherés à la phase organique, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille à pression atmosphérique ou sous vide partiel (100-200 mm).

Deux tours de rectification permettent d'isoler 34 g. (Rdt = 78 %) de butyne-2 nitrile.

$Eb_{730} = 108-109^\circ$; $Eb_{146} = 60,5-61^\circ$; $n_D^{17} = 1,4378$; $d_4^{17} = 0,868$

F = 16-17°

Litt. (24) : F = 16° ; $Eb_{754} = 101,5^\circ$; $n_D^{17} = 1,4342$

Spectre I.R. : n° 21 2262 cm⁻¹ : -C≡N

2159 cm⁻¹ : -C≡C-

Spectre R.M.N. : CH₃- : 2,07 10⁻⁶ (singulet).

Analyse C_4H_3N , Calc. % : C 73,85 H 4,61 N 21,54

Tr. : 73,66 5,02 21,13

2°) Transposition du butadiène-2,3 nitrile

On agite durant 5 minutes un mélange de 200 cm³ d'une solution de soude à 2,5 % et de 32,5 g. (0,5 mole) de butadiène-2,3 nitrile, en refroidissant, de temps à autre, de manière à éviter tout échauffement important au cours de la réaction.

Le butyne-2 nitrile formé est isolé du mélange réactionnel d'une manière identique à celle indiquée au paragraphe 1°.

La transposition fournit 23 g. (Rdt = 71 %) de nitrile acétylénique.

3°) Préparation à partir du chlorure de propargyle

a) Cyanuration du chlorure de propargyle

Cette opération est effectuée selon la technique de KURTZ (21). 298 g. (4 moles) de chlorure de propargyle donnent 148 g. (Rdt = 57 %) d'un liquide lacrymogène $E_b_{50} = 48 - 65^\circ$, contenant plus de 95 % d'un mélange de butyne-3 nitrile et de butadiène-2,3 nitrile.

b) transposition du mélange précédent

Traités par 500 cm³ d'une solution de soude à 2,5 %, dans des conditions opératoires identiques à celles décrites au paragraphe 2°), 97,5 g. du mélange précédent de butyne-3 nitrile et de butadiène-2,3 nitrile permettent d'obtenir 70 g. (Rdt = 72 %) de butyne-2 nitrile.

B) Butyne-2 oate d'éthyle

Le butyne-2 oate d'éthyle s'obtient facilement à partir des acides chloro-3 butène-2 oïques ou de leurs esters éthyliques. La préparation comporte deux stades et la formation intermédiaire de l'acide butyne-2 oïque.

1°) Acide butyne-2 oïque

Nous avons quelque peu modifié le mode opératoire décrit par FEIST (96).

Dans un erlenmeyer de 1 000 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant, on dissout 120 g. de potasse (2,14 mole) dans 700 cm³ d'eau et l'on ajoute 74,3 g. (0,5 mole) d'un mélange brut de chloro-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans. On chauffe en agitant jusqu'à obtention d'une solution limpide et homogène, ce résultat étant généralement atteint lorsqu'on arrive à l'ébullition.

On refroidit et ajoute 160 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On extrait la solution acide au perforateur (24 heures), sèche la solution étherée sur sulfate de sodium et chasse l'éther. Le résidu, placé dans un dessiccateur à vide, cristallise progressivement. Après filtration sur verre fritté, on obtient, selon les essais, de 14 à 18 g. (Rdt = 33 à 43 %) d'acide butyne-2 oïque brut.

F = 77-78° (éther de pétrole) ; Litt. (97) : F = 77°

P.M. théor. pour C₄H₄O₂ : 84 ; mes. : 84,4 (acidimétrie).

On peut également accéder à l'acide butyne-2 oïque par traitement identique des mélanges d'acides chloro-3 butène-2 oïques cis et trans. Le rendement est de l'ordre de 40 %.

2°) Butyne-2 oate d'éthyle

Le butyne-2 oate d'éthyle est préparé par une méthode légèrement différente de celle décrite par STOLTZ (26).

On chauffe 12 heures à reflux 50 g. d'acide butyne-2 oïque (0,6 mole), 150 cm³ d'éthanol absolu et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Après refroidissement, le mélange est versé dans 800 cm³ d'eau, la couche organique décantée et les eaux extraites 3 fois à l'éther. Les extraits étherés, joints à la phase organique, sont séchés sur sulfate de sodium. Après distillation de l'éther, deux tours de rectification fournissent 47 g. (Rdt = 70 %) de butyne-2 oate d'éthyle. On récupère également 8 g. d'acide non estérifié.

Eb₁₇ = 59,5 - 60,5° ; n_D¹⁹ = 1,4398 ; d₄¹⁹ = 0,967

Litt. : n_D²⁰ = 1,4372 (98) ; d₄²⁴ = 0,9621 (99)

P.M. théor. pour C₆H₈O₂ : 112 ; mes. : 112,7 (saponification).

Spectre I.R. : n° 22 1696 cm⁻¹ : >C=O

2228 cm⁻¹ : -C≡C-

Spectre R.M.N. : CH_3- : $1,98 \cdot 10^{-6}$

CH_3- (groupement éthyle) : $1,27 \cdot 10^{-6}$

$-\text{CH}_2-$ (groupement éthyle) : $4,13 \cdot 10^{-6}$

VII - COMPOSES β -HALOGENOCROTONIQUES (I) et β -HALOGENOVINYLACETIQUES (II) DEUTERIÉS sur le CARBONE 2

Les composés β -halogénocrotoniques deutériés sur le carbone 2 se préparent le plus souvent, comme les produits hydrogénés, par des réactions d'addition à des acétyléniques ; les modes opératoires sont identiques à ceux précédemment décrits.

Les dérivés β -halogénovinylacétiques deutériés sont synthétisés par fixation d'halogénure de deutérium sur le butadiène-2,3 nitrile ou sur le butadiène-2,3 oate d'éthyle.

Le chlorure de deutérium et le bromure de deutérium s'obtiennent par action de l'oxyde de deutérium respectivement sur le chlorure de benzoyle et le tribromure de phosphore (100).

Les solutions d'acide bromhydrique ou d'acide chlorhydrique lourds se préparent par condensation de DCl ou DBr dans D_2O .

A.) Composés β -halogénovinylacétiques

1°) Nitriles

a) Chloro-3 butène-3 nitrile deutérié

25,2 g. (0,39 mole) de butadiène-2,3 nitrile sont mis en solution dans 115 cm^3 d'éther et traités comme en III B (p. 128) par un léger excès de DCl sec (0,42 mole).

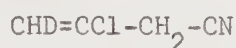
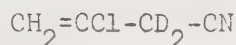
On isole 28,6 g. (Rdt = 72%) de nitriles β -chlorovinylacétiques deutériés.

$$\text{Eb}_{80} = 84-84,5^\circ \quad ; \quad n_D^{22} = 1,4483 \quad ; \quad d_4^{22} = 1,113$$

Spectre I.R. : n° 23 1640 cm^{-1} : >C=C<
 2255 cm^{-1} : $\text{-C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. : -CHD- : 3,46 10^{-6}
 $\text{CH}_2=$: 5,63 et 5,49 10^{-6}

L'examen du spectre de R.M.N. montre que l'addition de DCl au butadiène-2,3 nitrile donne, en plus du nitrile attendu $\text{CH}_2=\text{CCl-CHD-CN}$, deux isomères de formules :



b) Bromo-3 butène-3 nitrile deutérié

On fait réagir 0,25 mole de bromure de deutérium sec sur 14,8 g. (0,23 mole) de butadiène-2,3 nitrile en solution dans 55 cm^3 d'éther.

On recueille ainsi 16 g. (Rdt = 48 %) d'un liquide présentant les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb}_{13} = 59-60^\circ ; n_D^{24} = 1,4845 ; d_4^{24} = 1,533$$

Spectre I.R. : n° 24 1640 cm^{-1} : >C=C<
 2255 cm^{-1} : $\text{-C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. : $\text{CH}_2=$: 5,72 et 6,08 10^{-6}
 -CHD- : 3,54 10^{-6}

Le produit isolé est un mélange de deux nitriles :

$\text{CH}_2=\text{CBr-CHD-CN}$ et $\text{CHD}=\text{CBr-CH}_2\text{-CN}$
 contenant environ 85 % du premier.

2°) Esters

a) Chloro-3 deutério-2 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CHD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

Le traitement de 20 g. (0,18 mole) de butadiène-2,3 oate d'éthyle, en solution dans 60 cm³ d'éther, par 0,2 mole de DCl sec fournit 14 g. (Rdt = 52 %) d'ester chloré deutérié.

$$\text{Eb}_{20} = 68-69^\circ \quad ; \quad n_D^{25,5} = 1,4372 \quad ; \quad d_4^{25,5} = 1,093$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre I.R. : n}^\circ 25 & 1640 \text{ cm}^{-1} & : \quad \text{>C=C<} \\ & 1740 \text{ cm}^{-1} & : \quad \text{>C=O} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre R.M.N. :} & \text{CH}_2= & : 5,32 \quad 10^{-6} \\ & -\text{CHD} - & : 3,30 \quad 10^{-6} \end{array}$$

Le spectre R.M.N. indique que l'ester obtenu correspond à la formule $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CHD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$.

b) Bromo-3 deutério-2 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CHD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

L'action de DBr sec sur le butadiène-2,3 oate d'éthyle, dans les conditions opératoires habituelles, conduit à l'ester attendu. 20 g. (0,18 mole) d'ester allénique donnent naissance à 17 g. (Rdt : 49 %) de bromo-3 deutério-2 butène-3 oate d'éthyle.

$$\text{Eb}_{19} = 78-79^\circ \quad ; \quad n_D^{25,5} = 1,4630 \quad ; \quad d_4^{25,5} = 1,385$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre I.R. : n}^\circ 26 & 1630 \text{ cm}^{-1} & : \quad \text{>C=C<} \\ & 1742 \text{ cm}^{-1} & : \quad \text{>C=O} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre R.M.N. :} & \text{CH}_2= & : 5,56 \text{ et } 5,81 \quad 10^{-6} \\ & -\text{CHD}- & : 3,42 \quad 10^{-6} \end{array}$$

B) - Composés β -halogénocrotoniques.1°) Nitrilesa) Chloro-3 butène-2 nitrile cis deutérié

La transposition, sous l'influence de la pipéridine, de 27 g. (0,27 mole) du mélange de chloro-3 butène-3 nitriles diversement deutériés, obtenu précédemment (p. 144) donne 17,3 g. d'un produit paraissant pur en chromatographie en phase gazeuse.

$$Eb_{180} = 62-62,5^\circ \quad ; \quad n_D^{22} = 1,4642 \quad ; \quad d_4^{22} = 1,094$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre I.R. : n}^\circ 27 & 1607 \text{ cm}^{-1} & : >C=C< \\ & 2235 \text{ cm}^{-1} & : -C\equiv N \end{array}$$

L'analyse par R.M.N. établit que ce produit est, en fait, un mélange de deux nitriles β -chlorocrotoniques cis $CH_3-CCl=CD-CN$ et $CH_2D-CCl=CH-CN$ contenant 65 % environ de nitrile deutérié sur le carbone 2.

$$\begin{array}{llll} \text{Spectre R.M.N.} & CH_3-CCl=CD-CN & : & CH_3- : 2,46 \quad 10^{-6} \\ & CH_2D-CCl=CH-CN & : & CH_2D- : 2,41 \quad 10^{-6} \\ & & & =CH- : 5,60 \quad 10^{-6} \end{array}$$

b) Chloro-3 deutério-2 butène-2 nitrile trans $CH_3-CCl=CD-CN$

Ce nitrile est préparé par action d'une solution d'acide chlorhydrique lourd dans D_2O sur le butyne-2 nitrile en présence de chlorure cuivreux. La méthode est en tous points identique à celle utilisée pour la synthèse du chloro-3 butène-2 nitrile trans.

19 g. de butyne-2 nitrile (0,29 mole), traités par 30 cm³ de solution II N de DCl dans D_2O , fournissent 22 g. (Rdt = 75 %) de chloro-3 deutério-2 butène-2 nitrile trans.

$$Eb_{30} = 74-75^\circ \quad ; \quad n_D^{19,5} = 1,4655 \quad ; \quad d_4^{19,5} = 1,108$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre I.R. : n}^\circ 28 & 1607 \text{ cm}^{-1} & : >C=C< \\ & 2230 \text{ cm}^{-1} & : -C\equiv N \end{array}$$

Spectre R.M.N. : CH_3- : 2,35 10^{-6}

c) Bromo-3 deutério-2 butène-2 nitriles cis et trans $\text{CH}_3\text{-CBr=CD-CN}$

Par addition de DBr gazeux sec au butyne-2 nitrile en solution étherée, suivant un mode opératoire analogue à celui utilisé pour la synthèse des bromo-3 butène-2 nitriles cis et trans, on peut accéder aux deux bromo-3 deutério-2 butène-2 nitriles isomères.

Au départ de 130 g (2 moles) de butyne-2 nitrile, on obtient, après 4 tours de distillation, 22 g. de nitrile cis et 106 g. d'isomère trans (Rdt en nitriles éthyléniques = 44 %).

Bromo-3 deutério-2 butène-2 nitrile cis :

$$\text{Eb}_{16} = 47-48^\circ ; \quad n_{\text{D}}^{23} = 1,5015 ; \quad d_4^{23} = 1,509$$

Spectre I.R. : n° 29 1602 cm^{-1} : >C=C<
 2230 cm^{-1} : $\text{-C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. : CH_3- : 2,65 10^{-6}

Bromo-3 deutério-2 butène-2 nitrile trans :

$$\text{Eb}_{17} = 79-80^\circ ; \quad n_{\text{D}}^{23} = 1,4998 ; \quad d_4^{23} = 1,526$$

Spectre I.R. : n° 30 1607 cm^{-1} : >C=C<
 2235 cm^{-1} : $\text{-C}\equiv\text{N}$

Spectre R.M.N. : CH_3- : 2,52 10^{-6}

Ces deux composés stéréoisomères ne faisant apparaître qu'un seul pic dans leur spectre de R.M.N., on peut considérer que la deutériation sur le carbone 2 est pratiquement complète.

2°) Esters.

a) Chloro-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3\text{-CCl=CD-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

On chauffe à 50° en agitant, durant 5 heures, un mélange de 22,4 g (0,2 mole) de butyne-2 oate d'éthyle, 5 g. de chlorure cuivreux et 70 cm³ d'une solution 8 N de DCl dans D₂O.

Après refroidissement et neutralisation partielle au carbonate acide de sodium, on extrait 3 fois le mélange à l'éther. Après séchage, l'éther est distillé et le résidu soumis à rectification.

Cette dernière opération permet d'isoler 10 g. (Rdt = 33 %) d'un liquide qui s'identifie au chloro-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans.

$$\text{Eb}_{11} = 72-74^\circ ; \quad n_D^{22} = 1,4580 ; \quad d_4^{22} = 1,123$$

$$\begin{array}{lll} \text{Spectre I.R. : n}^\circ 31 & 1628 \text{ cm}^{-1} & : >\text{C}=\text{C}< \\ & 1724 \text{ cm}^{-1} & : >\text{C}=\text{O} \end{array}$$

Spectre R.M.N. :

$$\text{CH}_3\text{-} : 2,27 \quad 10^{-6} \quad (\text{singulet, intensité 3})$$

$$\text{CH}_3\text{- (groupement éthyle) : } 1,28 \quad 10^{-6}$$

$$\text{CH}_2\text{- (groupement éthyle) : } 4,15 \quad 10^{-6}$$

D'autres composés prennent naissance dans cette réaction ; nous avons pu séparer par chromatographie en phase vapeur préparative (colonnes de caoutchouc de silicone SE 30) un liquide :

$$n_D^{22} = 1,4704 ; \quad d_4^{22} = 1,239$$

$$\text{Spectre I.R. : n}^\circ 32 \quad 1730 \text{ cm}^{-1} : >\text{C}=\text{O}$$

$$\text{Spectre R.M.N.} \quad \text{CH}_3\text{-} : 2,36 \quad 10^{-6} \quad (\text{singulet ; intensité 3})$$

$$\text{CH}_3\text{-} : 1,35 \quad 10^{-6} \quad (\text{triplet ; intensité 3})$$

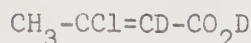
$$\text{-CH}_2\text{-} : 4,27 \quad 10^{-6} \quad (\text{quadruplet ; intensité 2})$$

Ce composé répond à l'une des deux formules :



La deuxième formule doit être considérée comme plus probable si l'on tient compte des résultats précédents relatifs à l'addition du bromure d'hydrogène au butyne-2 oate d'éthyle (p. 131).

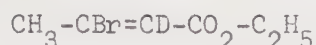
On peut également isoler un produit solide qui est vraisemblablement de l'acide chloro-3 deutério-2 butène-2 oïque deutérié trans :



F = 92-92,5° (éther de pétrole)

Spectre R.M.N. : 1 seul signal à $2,33 \cdot 10^{-6}$ (singulet)

b) Bromo-3 deutério-2 butène-2 oates d'éthyle cis et trans



Suivant le mode opératoire utilisé pour la synthèse des bromo-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans, on traite 56 g. (0,5 mole) de butyne-2 oate d'éthyle, en solution dans 150 cm³ d'hexane, par 0,55 mole de bromure de deutérium sec.

On obtient 62 g. (Rdt = 62%) d'un mélange de plusieurs esters bromés deutériés.

Quatre tours de distillation permettent d'isoler 15 g. de bromo-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle cis :

$$\text{Eb}_{18} = 70-71^\circ \quad ; \quad n_D^{23} = 1,4785 \quad ; \quad d_D^{23} = 1,385$$

Spectre I.R. : n° 33 1618 cm^{-1} : >C=C<
 1720 cm^{-1} : >C=O

Spectre R.M.N. : $\text{CH}_3\text{-}$: $2,78 \cdot 10^{-6}$ (singulet ; intensité 3)
 $\text{CH}_3\text{-}$ (groupement éthyle) : $1,27 \cdot 10^{-6}$
 $\text{-CH}_2\text{-}$ (groupement éthyle) : $4,12 \cdot 10^{-6}$

Par chromatographie en phase vapeur préparative (Colonne de caoutchouc de silicone SE 30), on peut encore séparer :

le bromo-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans

$$Eb_{17} = 84-86^{\circ} ; \quad n_D^{23} = 1,4805 ; \quad d_4^{23} = 1,414$$

$$\text{Spectre I.R. : } n^{\circ} 34 \quad 1615 \text{ cm}^{-1} : >C=C<$$

$$1735 \text{ cm}^{-1} : >C=O$$

$$\text{Spectre R.M.N. : } CH_3- : 2,46 \cdot 10^{-6} \text{ (singulet ; intensité 3)}$$

$$CH_3- \text{ (groupement éthyle) : } 1,28 \cdot 10^{-6}$$

$$-CH_2- \text{ (groupement éthyle) : } 4,15 \cdot 10^{-6}$$

Le bromo-2 deutério-3 butène-2 oate d'éthyle trans :

$$Eb_{17} = 79-81^{\circ} ; \quad n_D^{23} = 1,4748 ; \quad d_4^{23} = 1,408$$

$$\text{Spectre I.R. : } n^{\circ} 35 \quad 1620 \text{ cm}^{-1} : >C=C<$$

$$1726 \text{ cm}^{-1} : >C=O$$

$$\text{Spectre R.M.N. : } CH_3- : 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ (singulet ; intensité 3)}$$

$$CH_3- \text{ (groupement éthyle) : } 1,33 \cdot 10^{-6}$$

$$-CH_2- \text{ (groupement éthyle) : } 4,21 \cdot 10^{-6}$$

Du fait de la présence de l'ester α -bromé dans le mélange, le bromo-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans est difficile à obtenir pur par la méthode précédente.

Au contraire, on peut le préparer sélectivement par action d'une solution aqueuse de bromure de deutérium sur le butyne-2 oate d'éthyle selon le procédé précédemment décrit.

37 g. de butyne-2 oate d'éthyle, additionnés de 12 g. de bromure cuivreux et de 82 cm³ d'une solution 9 N de DBr dans D₂O, fournissent 15,1 g. (Rdt = 24 %) de l'ester deutérié trans attendu.

- CHAPITRE DIXIEME -

PARTIE EXPERIMENTALE : les REACTIONS

efers

I - PREPARATION des SOLVANTS

Le méthanol et l'éthanol absolus commerciaux contiennent de 0 à 0,5% d'eau ; ils sont déshydratés avant utilisation.

A) Méthanol

La petite quantité d'eau contenue dans le méthanol commercial est retirée à l'aide de méthylate de magnésium (101).

Dans un ballon de deux litres muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube de séchage sont placés : 5 g. de magnésium, 0,5 g. d'iode et 50 cm³ de méthanol. Le mélange est chauffé dans un bain-marie bouillant jusqu'à ce que la coloration due à l'iode disparaisse et qu'un vigoureux dégagement d'hydrogène survienne. Si celui-ci ne se produit pas, on ajoute encore 0,5 g. d'iode et le mélange est chauffé à nouveau. Lorsque le méthylate est formé, on ajoute un litre de méthanol, chauffe à reflux pendant 30 mn. et distille finalement l'alcool.

B) Ethanol

L'éthanol absolu commercial est déshydraté par la méthode de MANSKE (102).

On ajoute à un litre d'éthanol à 99,5 % 7 g. de sodium et, la réaction terminée, 27,5 g. de phtalate diéthylique. On chauffe la solution à reflux durant 2 heures et distille.

C) Méthanol deutérié CH_3OD

Le méthanol deutérié est obtenu par deutérololyse en milieu sulfurique

du carbonate diméthylque selon la méthode de STREITWIESER (103).

On place dans un ballon de 1 000 cm³ 400 g. de carbonate diméthylque (4,44 moles) et 100 g. de D₂O (5 moles). On ajoute 16 g. de sulfate diméthylque, relie le ballon à un puissant réfrigérant ascendant et chauffe le mélange à reflux durant 3 jours.

Après une première distillation, le méthanol deutérié est additionné d'une petite quantité de sodium (1 à 2 g.) et redistillé. Cette dernière opération permet de recueillir 260 g. (Rdt = 91 %) de méthanol deutérié contenant plus de 98 % de CH₃OD.

D) Ethanol deutérié C₂H₅OD.

L'éthanol deutérié peut se préparer par deutérololyse du carbonate diéthylique.

524 g. de carbonate diéthylique (4,44 moles), traités par 100 g. de D₂O (5 moles) en présence de 39 g. de sulfate diéthylique dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour le méthanol deutérié, donnent 360 g. d'éthanol deutérié (Rdt = 88 %)

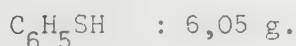
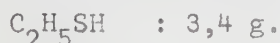
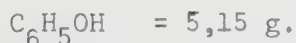
II - ADDITION NUCLEOPHILE aux COMPOSES ACETYLENIQUES ou ALLENIQUES

A) Mode opératoire général

1°) Réaction

Les solutions d'éthylate de sodium sont obtenues, soit par addition d'une quantité pesée de sodium à un volume convenable d'éthanol, soit par mélange de volumes calculés de solution d'éthylate de sodium N/10 et d'éthanol, selon que la concentration finale désirée est supérieure ou inférieure à 0,02 M.

Les solutions de phénate ou de thiolate de sodium sont obtenues par addition de 0,055 mole de phénol ou de thiol à la liqueur précédente soit :



La solution du nucléophile (55 cm³), est placée dans un ballon de 250 cm³ à deux tubulures muni d'un agitateur rotatif, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre. En maintenant la température au voisinage de 0°, on ajoute, en deux heures environ, 0,05 mole de composé acétylénique ou allénique (nitrile = 3,25 g. ; ester = 5,6 g.) en solution dans 10 cm³ d'éthanol. On laisse alors évoluer la réaction de 24 à 72 heures à température ambiante.

Des chromatographies en phase vapeur du mélange réactionnel, effectuées à différents intervalles de temps, permettent de suivre l'avancement de la réaction et son évolution stéréochimique.

2°) Isolement des produits

La stabilité à la chaleur et à l'eau des composés formés conditionne le mode opératoire utilisé pour l'isolement des produits d'addition.

Procédé a) On verse la solution éthanolique dans 500 cm³ d'eau et extrait le mélange résultant 4 fois à l'éther. On sèche une nuit les extraits étherés sur sulfate de sodium et chasse l'éther.

Après chromatographie en phase vapeur, le résidu est distillé, sous vide.

Ce procédé est utilisé pour l'isolement des produits crotoniques *cis* et celui de leurs isomères *trans* stables à la chaleur (dérivés éthoxylés et phénoxylys).

Procédé b) Dans cette méthode, après reprise par l'eau, extraction à l'éther, séchage et distillation du solvant comme en a), le résidu obtenu est simplement chauffé entre 50° et 80°, dans un appareil à distiller, sous 1-2 mm.; la température est alors insuffisante pour produire la distillation des produits d'addition. Cette opération permet généralement d'éliminer la majorité des impuretés présentes dans le mélange final sans entraîner d'isomérisation ou de transposition. Le résidu est alors analysé par C.P.V. ou R.M.N.

Ce mode opératoire est utilisé pour l'isolement de mélanges instables à la chaleur (dérivés vinylacétiques ou crotoniques *trans*).

Procédé c) Cette dernière technique est utilisée pour la séparation des dérivés vinylacétiques instables à l'eau.

Après réaction, la plus grande partie de l'éthanol est distillé à basse température sous vide partiel (150 mm.). L'isolement des produits est terminé comme en b) par chauffage du résidu vers 50-80° sous 1 mm.

Toutefois, en raison de l'élimination progressive du solvant, la concentration du nucléophile dans le résidu augmenterait, ce qui occasionnerait la transposition du produit vinylacétique. Avant élimination de l'éthanol, il est donc nécessaire de neutraliser la petite quantité de base utilisée pour promouvoir l'addition. Dans ce but, on ajoute au mélange réactionnel, avant distillation, un volume calculé d'une solution éthanolique M/20 de nitrile ou d'ester β -bromovinylacétique.

III - REACTIONS de SUBSTITUTION ou d'ELIMINATION sur les COMPOSES

β -HALOGENOCROTONIQUES ou β -HALOGENOVINYLAETIQUES.

Les réactions de substitution ou d'élimination, provoquées sur les composés β -halogénovinylacétiques et β -halogénocrotoniques par les agents nucléophiles, ont été réalisées selon 3 procédés légèrement différents (p. 58).

Mode opératoire n° 1

Rapport molaire substrat/base = 1,18

Concentration en substrat : 0,1 M

Dans 200 cm³ d'éthanol, on dissout 0,025 mole de substrat halogéné soit :

2,53 g. de nitrile chloré

3,65 g. de nitrile bromé

3,71 g. d'ester chloré

4,80 g. d'ester bromé.

On prépare, par ailleurs, une solution de nucléophile 0,425 N.

Dans le cas des solutions d'éthanethiolate, de phénethiolate et de phénate de sodium, le rapport thiol (ou phénol) / base est égal à 1,10, la concentration initiale du thiol ou du phénol étant 0,470 M.

A 0°, on ajoute 50 cm³ de la solution du nucléophile aux 200 cm³ d'éthanol dans lesquels le substrat est dissout. On laisse lentement revenir à température ambiante et abandonne un temps suffisant pour que la réaction soit à peu près complète.

Après distillation, sous vide partiel, de 200 cm³ environ d'éthanol et filtration destinée à séparer l'halogénure de sodium, les composés formés sont isolés par l'un des trois procédés décrits au paragraphe précédent. Lorsque la réaction conduit à des produits d'élimination, on utilise la méthode (a).

Mode opératoire n° 2

Rapport molaire substrat/base : 1,20

Concentration en substrat : 1,5 M

Rapport thiol (ou phénol) / base = 1,12

Dans un ballon de 250 cm³, équipé d'un agitateur rotatif, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 30 cm³ d'une solution éthanolique contenant 0,097 mole de substrat halogéné soit :

9,8 g. de nitrile chloré

14,3 g. de nitrile bromé

14,5 g. d'ester chloré

18,7 g. d'ester bromé.

En maintenant la température au voisinage de 0°, on ajoute goutte à goutte, en deux heures, une solution du nucléophile considéré, préparée par action de 1,9 g. (0,083 atome g.) de sodium sur 25 cm³ d'éthanol, addition éventuelle de 0,091 mole de thiol ou de phénol et dilution à 35 cm³ par l'éthanol.

On abandonne ensuite 24 heures à température ambiante, filtre l'halogénure de sodium qui a précipité et procède à l'isolement des produits de réaction par l'une des trois techniques précédemment décrites.

Mode opératoire n° 3

Rapport molaire substrat/base = 0,92

Concentration en substrat = 1,15 M.

Rapport thiol (ou phénol) / base = 1,12

La solution éthanolique de substrat (30 cm^3) contient 0,075 mole de composé halogéné soit :

- 7,6 g. de nitrile chloré
- 11,0 g. de nitrile bromé
- 11,3 g. d'ester chloré
- 14,8 g. d'ester bromé.

La concentration de la solution du nucléophile et la technique mise en oeuvre sont identiques à celles utilisées dans le mode opératoire précédent (n°2).

IV - PREPARATION des DERIVES CROTONIQUES $\text{CH}_3\text{-CB=CH-Y}$ cis et trans

$\text{Y} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$

$\text{B} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{S}, \text{C}_6\text{H}_5\text{S}.$

Les composés crotoniques β -substitués sont obtenus, soit par addition aux acétyléniques, soit par substitution de l'halogène des substrats β -halogénocrotoniques, suivant les modes opératoires indiqués aux paragraphes précédents II et III.

Nous décrivons, ci-après, les produits obtenus en faisant appel à l'une ou l'autre de ces méthodes.

A) Nitriles crotonique β -substitués.

1°) Ethoxy-3 butène-2 nitriles cis et trans

A 110 cm^3 d'une solution d'éthylate de sodium 0,01 M., on ajoute lentement 20 cm^3 d'une solution éthanolique contenant 6,5 g. (0,1 mole) de butyne-2 nitrile.

Après séparation selon le procédé (a) (p.154) et distillation sous vide, on obtient 8,5 g. (Rdt = 77%) d'un liquide :

$$\text{Eb}_{12} = 77,5-79^\circ$$

Son chromatogramme montre qu'il est formé de deux constituants, l'un d'eux étant environ 3 fois plus abondant que l'autre dans le mélange.

Par chromatographie préparative sur colonne de caoutchouc de silicone, on isole les deux formes stéréoisomères de l'éthoxy-3 butène-2 nitrile.

Etoxy-3 butène-2 nitrile cis

$$Eb_{12} = 77,5-78,5^{\circ} \quad ; \quad n_D^{22} = 1,4520 \quad ; \quad d_4^{22} = 0,930$$

R.M. théor. pour C_6H_9NO : 30,91 ; mes. : 31,91

Spectre I.R. : n° 36

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_6H_9NO , Calc. % :	C 64,86	H 8,10	N 12,61	O 14,41
Tr. :	64,78	8,05	13,08	14,81

Ethoxy-3 butène-2 nitrile trans

$$n_D^{25} = 1,4633 \quad ; \quad d_4^{25} = 0,953$$

R.M. théor. pour C_6H_9NO : 30,91 ; mes. : 31,83

Spectre I.R. : n° 37

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_6H_9NO , Calc. % :	C 64,86	H 8,10	N 12,61	O 14,41
Tr. :	64,65	8,55	12,79	14,65

2°) Phénoxy-3 butène-2 nitriles cis et trans

On fait réagir, sur 11 g. de bromo-3 butène-2 nitrile trans, un excès d'une solution de phénate de sodium selon le mode opératoire n° 3. La séparation est réalisée par le procédé (a) (p.154).

Trois opérations menées de manière identique permettent d'isoler 22 g. (Rdt = 61 %) d'un liquide dans lequel la chromatographie en phase vapeur (colonne de caoutchouc de silicone) indique la présence de deux constituants dans le rapport approximatif 85/15.

Par distillation, on isole les deux phénoxy-3 butène-2 nitriles isomères.

Phénoxy-3 butène-2 nitrile cis

$$Eb_I = 100-101^\circ ; n_D^{22} = 1,5276 ; d_4^{22} = 1,054$$

R.M. théor. pour $C_{10}H_9NO$: 45,79 ; mes. : 46,84

Spectre I.R. : n° 38

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_{10}H_9NO$, Calc. % : C 75,47 H 5,66 N 8,80 O 10,06

Tr. : 75,40 5,80 9,41 10,49

Phénoxy-3 butène-2 nitrile trans

$$Eb_I = 123-125^\circ ; n_D^{22} = 1,5428 ; d_4^{22} = 1,063$$

R.M. théor. pour $C_{10}H_9NO$: 45,79 ; mes. : 47,12

Spectre I.R. : n° 39

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_{10}H_9NO$ Calc. % : C 75,47 H 5,66 N 8,80 O 10,06

Tr. : 74,59 5,72 9,09 10,42

3°) Ethylthio-3 butène-2 nitriles cis et trans

a) Ethylthio-3 butène-2 nitrile cis

Selon le mode opératoire n° 2, on fait réagir 9,8 g. de chloro-3

butène-2 nitrile cis avec une solution d'éthanethiolate de sodium, les produits de réaction étant isolés par le procédé (a).

Deux opérations identiques fournissent 17 g. (Rdt. = 69%) d'un liquide contenant plus de 95 % d'éthylthio-3 butène-2 nitrile cis, qui a été purifié par distillation.

$$Eb_4 = 79,5-80^\circ \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5322 \quad ; \quad d_4^{25} = 1,001$$

R.M. théor. pour C_6H_9NS : 37,07 ; mes. : 39,30

Spectre I.R. : n° 40

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_6H_9NS	, Calc. % :	C 56,69	H 7,08	N 11,05	S 25,18
Tr.	:	56,97	7,30	10,97	25,07

b) Ethylthio-3 butène-2 nitrile trans

Opérant de la même manière que pour l'isomère cis, deux préparations au départ de 9,8 g. de chloro-3 butène-2 nitrile trans permettent d'obtenir 15,5 g. (Rdt = 63 %) d'un mélange contenant 98 % d'éthylthio-3 butène-2 nitrile trans avant distillation. Cette dernière opération entraînant une isomérisation thermique importante en dérivé cis, la purification du composé trans a été réalisée par chromatographie préparative (colonne de succinate de diéthylèneglycol).

$$Eb_4 = 91,5-93^\circ \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5288 \quad ; \quad d_4^{25} = 1,008$$

R.M. théor. pour C_6H_9NS : 37,07 ; mes. : 38,84

Spectre I.R. : n° 41

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C_6H_9NS	, Calc. % :	C 56,69	H 7,08	N 11,05	S 25,18
Tr.	:	56,59	7,19	11,29	25,13

4°) Phénylthio-3 butène-2 nitriles cis et trans

a) Phénylthio-3 butène-2 nitrile cis

On ajoute lentement 20 cm³ d'une solution éthanolique contenant 6,5 g. de butyne-2 nitrile à 110 cm³ d'une solution 1,25 M de phénethylate de sodium dans l'éthanol.

Le mélange réactionnel, traité suivant le procédé (a), donne 14 g. (Rdt = 80 %) de phénylthio-3 butène-2 nitrile cis pur en chromatographie en phase vapeur (colonne de caoutchouc de silicone).

$$E_b_2 = 115,5-116^\circ \quad ; \quad n_D^{22} = 1,5920 \quad ; \quad d_4^{22} = 1,095$$

R.M. théor. pour C₁₀H₉NS : 51,95 ; mes. : 53,98

Spectre I.R. : n° 42

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse C ₁₀ H ₉ NS,	Calc.	% :	C 68,57	H 5,14	N 8,00	S 18,28
	Tr.	:	68,43	5,25	7,97	17,95

b) Phénylthio-3 butène-2 nitrile trans

Selon le mode opératoire n° 2, on traite 9,8 g. de chloro-3 butène-2 nitrile trans par une solution de phénethylate de sodium.

L'isolement, par le procédé (b), fournit 11 g. (Rdt. : 67 %) d'un mélange brut contenant 96 % de phénylthio-3 butène-2 nitrile trans.

Ce dernier produit peut être obtenu pur par chromatographie préparative (colonne de caoutchouc de silicone).

$$E_{b_{1,5}} = 136-138^\circ \quad ; \quad F = 36-36,5^\circ \quad (\text{éther de pétrole})$$

Spectre I.R. n° 43

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_{10}H_9NS$	Calc. % :	C 68,57	H 5,14	N 8,00	S 18,28
	Tr. :	68,58	5,30	8,14	17,54

B) Esters crotoniques β -substitués.

1°) Ethoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis

10 cm³ d'une solution éthanolique contenant 5,2 g. de butyne-2 oate d'éthyle sont ajoutés lentement à une solution 0,1 M d'éthylate de sodium.

Après séparation suivant (a), une rectification donne 4,8 g. (Rdt = 67 %) d'éthoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis.

$$Eb_{17} = 83,5-84,5^{\circ} \quad ; \quad F = 30-31^{\circ}(\text{alcool}).$$

Litt. (85) : F = 31-31,5°

Spectre I.R. : n° 44

1692 cm ⁻¹ :	>C=O
1613 cm ⁻¹ :	>C=C<
1221 cm ⁻¹ :	=C-O— (éther)

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_8H_{14}O_3$	Calc. % :	C 60,76	H 8,86	O 30,38
	Tr. :	61,15	8,86	30,17

2°) Ethylthio-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans

On fait réagir, selon le mode opératoire n° 2, une solution d'éthanethiolate de sodium sur 18,7 g. de bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans.

Deux opérations identiques fournissent, après isolement selon le procédé (b), 25 g. (Rdt = 73 %) d'un mélange brut d'éthylthio-3 butène-2 oates d'éthyle contenant 94 % d'isomère trans (chromatographie sur colonne de caoutchouc de silicone).

Trois tours de distillation permettent d'obtenir pures les deux formes stéréoisomères de l'éthylthio-3 butène-2 oate d'éthyle.

Ethylthio-3 butène-2 oate d'éthyle cis

$$Eb_3 = 94-96^\circ ; n_D^{16} = 1,5138 ; d_4^{16} = 1,038$$

$$\text{Litt. (5) : } Eb_{10} = 108-109^\circ ; n_D^{25} = 1,5079$$

$$\text{R.M. théor. pour } C_8H_{14}O_2S : 48,14 ; \text{mes. : } 50,45$$

Spectre I.R. : n° 45

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_8H_{14}O_2S$	Calc. % : C 55,22	H 8,04	O 18,37	S 18,37
	Tr. : 55,80	8,09	18,00	17,94

Ethylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans

$$Eb_I = 102-104^\circ ; n_D^{22} = 1,5190 ; d_4^{22} = 1,044$$

$$\text{Litt. (5) : } Eb_{10} = 131-132^\circ ; n_D^{25} = 1,5190$$

$$\text{R.M. théor. pour } C_8H_{14}O_2S : 48,14 ; \text{mes. : } 50,58$$

Spectre I.R. : n° 46

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_8H_{14}O_2S$, Calc. %	: C 55,22	H 8,04	O 18,37	S 18,37
Tr.	: 55,60	8,13	18,12	18,05

3°) Phénylthio-3 butène-2 oates d'éthyle cis et trans

A partir de 37,4 g. de bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans, suivant un mode opératoire identique à celui utilisé pour la préparation des éthylthio-3 butène-2 oates d'éthyle, on obtient 24 g. (Rdt = 70 %) d'un mélange de phénylthio-3 butène-2 oates d'éthyle contenant 94 % d'isomère trans (dosage par R.M.N.). En raison de l'isomérisation thermique de ce dernier, la distillation ne nous a pas permis de séparer totalement les deux isomères. Le produit cis a cependant été obtenu pur par chromatographie préparative.

Phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle cis

$Eb_I = 123-125^\circ$; $n_D^{17} = 1,5702$

Litt. (5) : $Eb_3 = 133^\circ$, $n_D^{25} = 1,5670$

Spectre I.R. : n° 47

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2S$, Calc. % :	C 64,87	H 6,33	O 14,40	S 14,40
Tr. :	64,98	6,51	14,17	14,12

Phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans (pur à 95 % par R.M.N.)

$Eb_I = 131-133^\circ$; $n_D^{17} = 1,5783$

Litt. (5) : $Eb_3 = 143^\circ$; $n_D^{25} = 1,5760$

Spectre I.R. : n° 48

Spectre R.M.N. : cf. p. 55.

V- PREPARATION des DERIVES VINYLACETIQUES $CH_2=CB-CH_2-Y$

$Y = CN, CO_2-C_2H_5.$

$B = C_2H_5S, C_6H_5S.$

A) Nitriles vinylacétiques β -substitués.

1°) Ethylthio-3 butène-3 nitrile

6,5 g. de butadiène 2,3 nitrile en solution éthanolique sont ajoutés lentement à 110 cm³ d'une solution d'éthanethiolate de sodium 0,01 M.

Le mélange réactionnel, isolé par le procédé (c) (p.155), donne 11 g. d'un liquide brut contenant 94 % d'éthylthio-3 butène-3 nitrile.

Le produit de deux opérations menées de manière identique est soumis à distillation. On peut ainsi isoler 2 g. d'éthylthio-3 butène-3 nitrile pur en C.P.V. (colonne de caoutchouc de silicone ou de succinate de diéthylène-glycol).

$$E_{b_2} = 79-80^\circ ; n_D^{20} = 1,5008 ; d_4^{20} = 1,005$$

R.M. théor. pour C_6H_9NS : 37,07 ; mes. : 37,20

Spectre I.R. : n° 49

Spectre R.M.N. : cf. p. 47.

2°) Phénylthio-3 butène-3 nitrile

Partant de 3,25 g. de butadiène-2,3 nitrile et opérant comme pour la préparation de l'éthylthio-3 butène-3 nitrile, on obtient 6,5 g. (Rdt = 75 %) d'un mélange de produits conjugués et non conjugué contenant 85 % de phénylthio-3 butène-3 nitrile.

Ce produit n'a pu être isolé à l'état pur ; la résonance magnétique nucléaire permet, cependant, de l'identifier sans ambiguïté.

Spectre I.R. : n° 50

Spectre R.M.N. : cf. p. 47.

B) - Esters vinylacétiques β -substitués

1°) Ethylthio-3 butène-3 oate d'éthyle

18,7 g. de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle sont traités par un défaut d'une solution d'éthanethiolate de sodium (Mode opératoire n° 2, p.156).

Les produits de réaction sont séparés par le procédé (c) (p.155). On obtient, de la sorte, 12,5 g. (Rdt = 73 %) d'un mélange contenant plus de 90 % d'éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle.

En raison des phénomènes de transposition, la purification de ce mélange n'a pu être réalisée, ni par distillation, ni par chromatographie préparative. La structure vinylacétique du composant principal du mélange est établie par spectrographie I.R. et R.M.N.

Spectre I.R. : n° 51

Spectre R.M.N. : cf. p.47.

2°) Phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle

Dans les conditions opératoires utilisées pour la préparation de l'éthylthio-3 butène-3 oate d'éthyle, 18,7 g. de bromo-3 butène-3 oate d'éthyle, sous l'action d'une solution de phénethylate de sodium, mènent à 15 g. (Rdt = 69 %) d'un mélange à 92 % de phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle qui n'a pu être purifié.

Spectre I.R. : n° 52

Spectre R.M.N. : cf. p.47.

VI - CINETIQUE

Les déterminations cinétiques * ont été effectuées dans un thermostat permettant de travailler à toute température comprise entre + 30° et -25°, la valeur désirée pouvant être maintenue à $\pm 0,05^\circ$ près.

A - Cinétique des réactions avec les ions éthylate (ou méthylate).

L'action des ions éthylate sur les composés β -halogénovinylacétiques ou β -halogénocrotoniques peut être suivie par dosage, à différents temps de réaction, soit de la base restante, soit de l'halogène mis en liberté. Nous avons généralement utilisé la seconde méthode.

=====

* M. F. NASO (Université de Bari - Italie) nous a obligeamment donné de précieux conseils nous permettant d'aborder cette étude cinétique dans les meilleures conditions. Nous le prions de trouver ici le témoignage de notre profonde reconnaissance.

Dans une fiole jaugée de 50 cm^3 , on pèse une quantité convenable de dérivé halogéné et ajoute environ 50 cm^3 d'éthanol. Après séjour de 30 mn. dans le thermostat, on ajuste au trait de jauge par addition d'éthanol.

On transvase alors quantitativement le contenu de la fiole dans une branche d'un tube ayant la forme d'un Y renversé. Dans l'autre compartiment, on place 20 cm^3 d'une solution d'éthylate de sodium de titre connu, préalablement amenée à la température du thermostat. On laisse reposer 15 mn..

Au temps 0, en basculant rapidement le tube et en agitant énergiquement, on met en contact les deux solutions antagonistes.

A des intervalles de temps convenablement choisis, on prélève à la pipette une partie aliquote de 5 cm^3 ; celle-ci est versée rapidement dans un erlenmeyer contenant une solution d'acide nitrique diluée en quantité suffisante pour neutraliser tout l'éthylate de sodium et bloquer ainsi la réaction.

La solution résultante est additionnée de 5 cm^3 de nitrate d'argent environ N/50 et d'une petite quantité d'eau distillée. Les ions argent en excès sont finalement dosés, selon la méthode de VOLHARD, par une solution de sulfocyanure d'ammonium N/100 de titre connu en présence d'alun de fer.

Les résultats obtenus permettent de tracer la droite :

$$\log_{10} \frac{b-x}{a-x} = f(t)$$

On calcule enfin la constante de vitesse k :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b-a} \cdot 2,303 \left(\log_{10} \frac{b-x}{a-x} - \log_{10} \frac{b}{a} \right)$$

Lorsque la réaction est rapide (temps de 1/2 réaction de l'ordre de quelques minutes), la technique précédente ne peut être appliquée. On utilise alors une méthode par points.

Dans une fiole jaugée de 250 cm^3 , on pèse une quantité convenable de composé halogéné ; après séjour de 30 mn. dans le thermostat, on ajuste au trait de jauge par addition d'éthanol.

On place 10 cm^3 de cette solution dans l'une des branches d'un petit tube en Y renversé et ajoute, dans l'autre compartiment, 10 cm^3 d'une solution d'éthylate de sodium de concentration convenable. L'équilibre thermique étant réalisé, on mélange, au temps 0, les deux solutions. La réaction est finalement bloquée à l'instant choisi (après quelques secondes si nécessaire) par addition d'acide nitrique dilué.

Cette opération élémentaire est répétée autant de fois que l'on désire obtenir de points expérimentaux.

Exemple : Essai n° 174

$\text{CH}_3\text{-CBr=CD-CN trans} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à -20° .

0,2597 g. de nitrile sont dissous dans 250 cm^3 d'éthanol, ce qui correspond à une concentration de $7,066 \times 10^{-3}$ mole l.^{-1} .

Le titre de la solution d'éthylate de sodium est : $1,008 \times 10^{-2}$ N.

On utilise, pour chaque point expérimental, 10 cm^3 de solution de nitrile et 10 cm^3 de base.

Les concentrations a et b du nitrile et de la base après mélange au temps 0 sont :

$$a = 3,533 \times 10^{-3} \text{ mole l.}^{-1}$$

$$b = 5,04 \times 10^{-3} \text{ mole l.}^{-1}$$

Après réaction et addition d'acide nitrique, on ajoute 5 cm^3 de nitrate d'argent environ N/50 et dose par du sulfocyanure d'ammonium de titre : 0,0101 N.

$5\text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ correspondent à $10,14\text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{SCN}$ 0,0101 N.

Résultats :

t s.	30	60	100	140	180	240	300
$\text{NH}_4\text{SCN cm}^3$	9,55	9,18	8,72	8,33	8,00	7,55	7,14
t s.	390	480	570	690	840	1800	∞
$\text{NH}_4\text{SCN cm}^3$	6,72	6,31	5,95	5,62	5,23	4,04	3,24

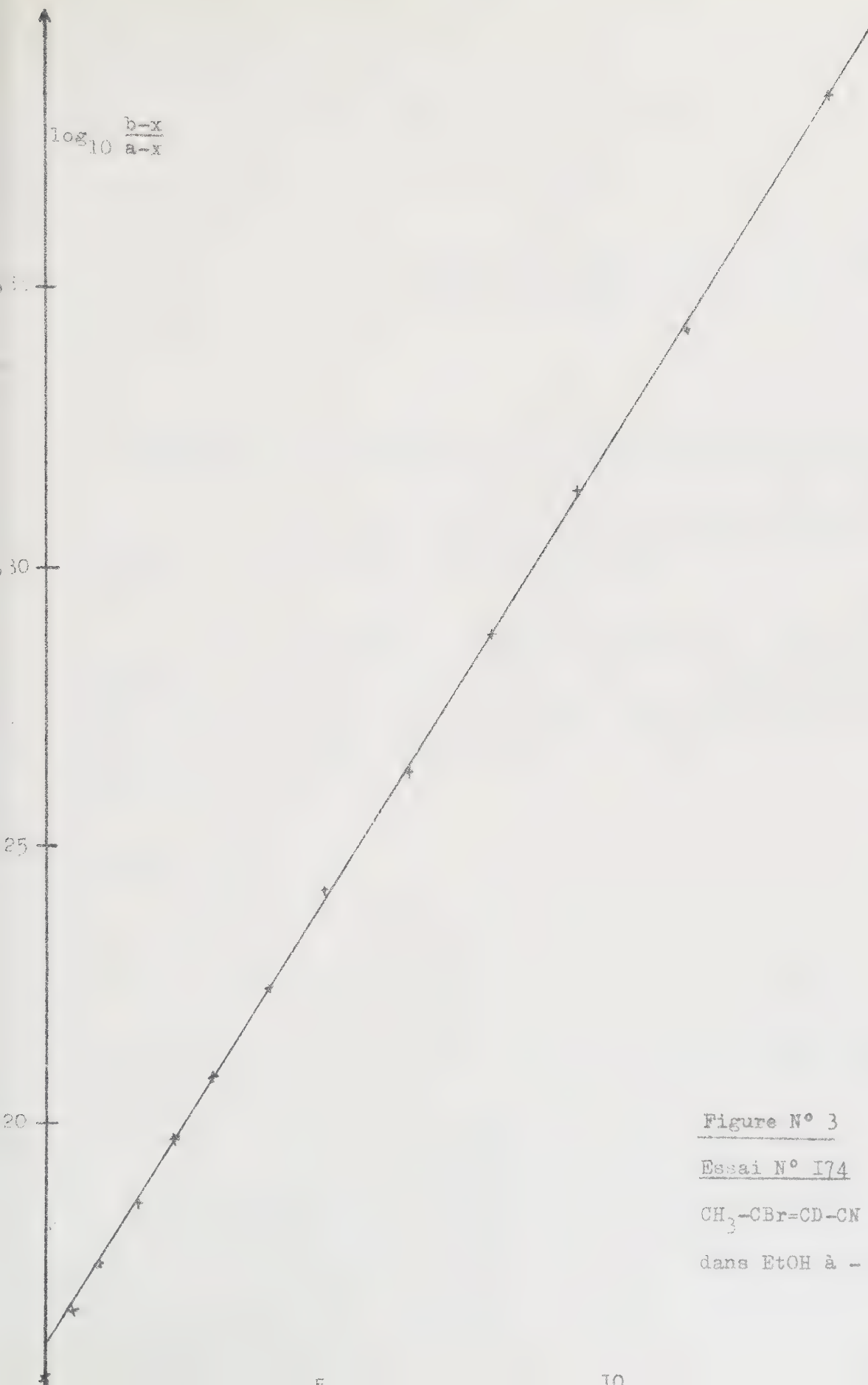


Figure N° 3

Essai N° I74

$\text{CH}_3\text{-CBr=CD-CN trans} + \text{EtO}^-$
dans EtOH à -20°C .

On porte $\log_{10} \frac{b-x}{a-x} = f(t)$ (figure n° 3)

On obtient : $k = 4,10 \times 10^{-1} \text{ l. mole}^{-1} \text{ s.}^{-1}$

Les résultats cinétiques figurant dans la partie théorique correspondent à la moyenne de plusieurs mesures. L'erreur relative maximum sur ces mesures est de 6%.

B) - Cinétique des réactions avec les ions éthanethiolate (ou phènethiolate)

Les constantes de vitesse de réaction des composés β -halogénovinylacétiques et β -halogénocrotoniques avec les nucléophiles sulfurés sont mesurées en dosant, à différents instants, la base restante.

Utilisant, suivant la vitesse de la réaction, l'une ou l'autre des techniques précédemment décrites, la réaction est interrompue par addition d'une quantité connue d'acide chlorhydrique titré. L'acide en excès est dosé en retour par une solution d'éthylate de sodium N/100 de titre connu en présence de lacmoïde comme indicateur.

Exemple : Essai n° 223

$\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN trans} + \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 25°

On dissout 0,1493 g. de nitrile bromé dans 50 cm^3 d'éthanol.

Au temps 0, on ajoute à la solution précédente 20 cm^3 d'une solution de phènethiolate de sodium 0,0702 N ; les concentrations initiales sont donc :

(Nitrile) $a = 1,461 \times 10^{-2} \text{ mole l.}^{-1}$

(Base) $b = 2,007 \times 10^{-2} \text{ mole l.}^{-1}$

(Phènethiol) $= 2,182 \times 10^{-2} \text{ mole l.}^{-1}$

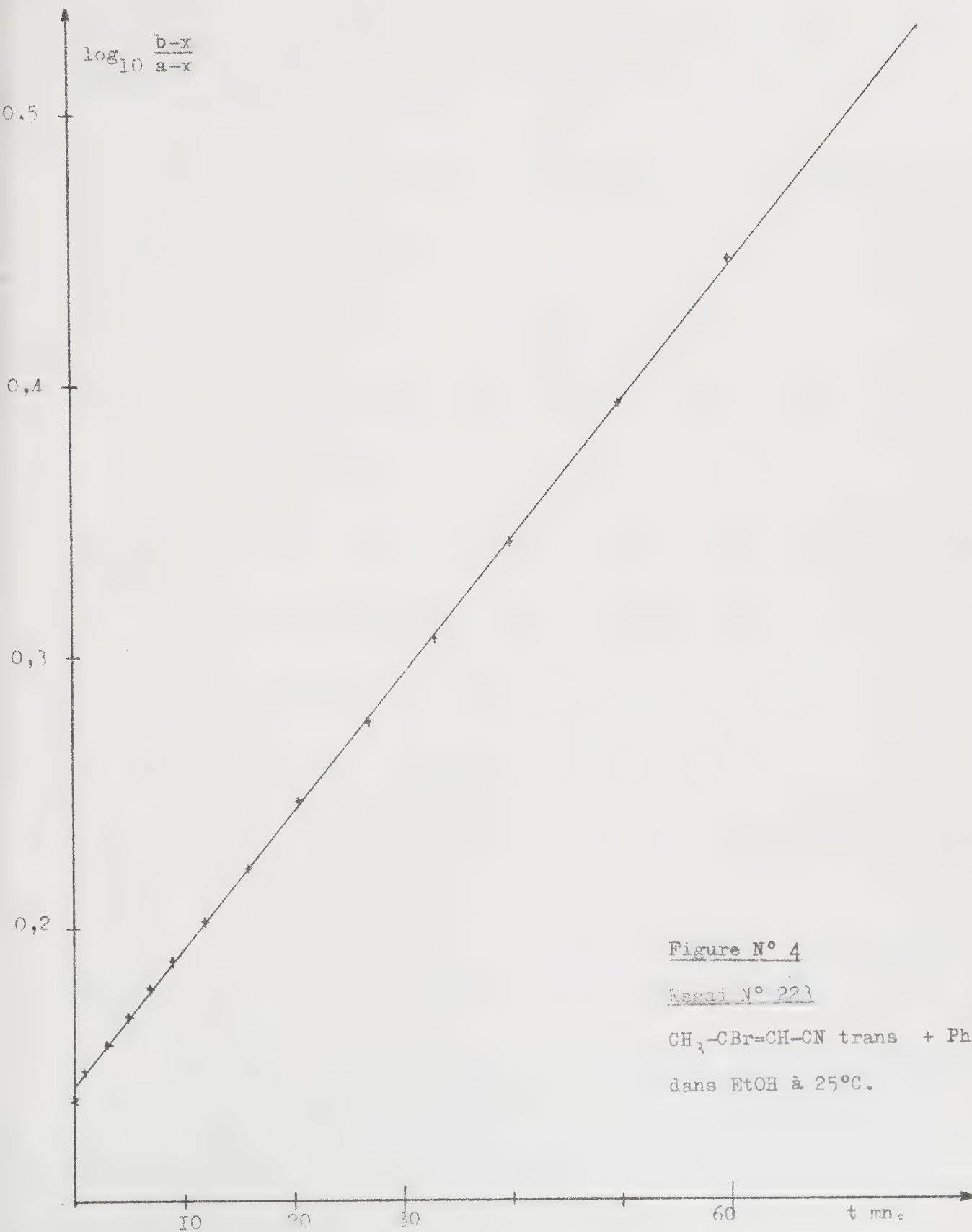


Figure N° 4

Essai N° 223

$\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN trans} + \text{PhS}^-$
 dans EtOH à 25°C.

Les parties aliquotes, prélevées à des temps convenablement choisis, sont versées dans 5 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique ; le titre de la solution d'éthylate de sodium utilisée pour le dosage de l'excès d'acide est : 0,01078 N.

5 cm³ H Cl correspondent à 13,32 cm³ de C₂H₅O⁻ de titre 0,01078 N.

Résultats .

t mn.	I	3	5	7	9	12	16	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ cm ³	4,55	5,02	5,44	5,80	6,12	6,53	7,00	
t mn.	20	30 s.	27	33	40	50	60	∞
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ cm ³	7,49		7,95	8,33	8,68	9,08	9,38	10,64

$$\text{On porte } \log_{10} \frac{b-x}{a-x} = f(t) \quad (\text{figure n}^{\circ} 4)$$

On obtient finalement : $k = 3,53 \times 10^{-2} \text{ l. mole}^{-1} \text{ s.}^{-1}$

VII - REACTIONS d'ECHANGE ISOTOPIQUE

Les réactions d'échange isotopique sont effectuées, soit au départ d'un produit deutérié dans l'éthanol, soit, au contraire, avec un substrat hydrogéné dans l'éthanol deutérié.

Dans un thermostat réglé à la température désirée, on fait réagir, suivant le mode opératoire n° 1 (p. 155) une solution de nucléophile sur une solution du composé halogéné étudié.

La réaction est interrompue, à un pourcentage de réaction prédéterminé, par addition au mélange réactionnel d'une quantité convenable d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Le pourcentage de réaction est calculé en tenant compte de la concentration initiale des réactifs et de la constante de vitesse de la réaction considérée.

On distille ensuite, sous vide partiel, la plus grande partie du solvant. A partir du résidu, le composé, substrat ou produit de réaction, sur lequel on veut déceler l'échange isotopique éventuel, est isolé par l'un des procédés de séparation précédemment décrits (p. 154).

Le spectre de résonance magnétique du produit analysé est enregistré ; le pourcentage de deutérium se déduit alors de l'intensité relative des signaux des protons portés par les carbones 2 et 4 indiquée par la courbe intégrale.

L'examen du spectre I.R. permet de confirmer qualitativement la présence éventuelle de deutérium dans le composé étudié.

Exemple :

Echange isotopique dans la réaction du chloro-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthylate dans l'éthanol deutérié à 60 %.

On dissout 3,391 g. de nitrile trans dans 125 cm³ de EtOD. On prépare, par ailleurs, 100 cm³ de solution d'éthylate 0,172 N (90 cm³ EtOH + 10 cm³ EtOD).

Les deux solutions sont portées 30 mn. dans un thermostat à 0°. A cette température, des essais montrent que la constante de vitesse de réaction du chloro-3 butène-2 nitrile trans avec EtO⁻ dans EtOD à 60 % est environ 3×10^{-2} l. mole⁻¹ s.⁻¹ ($3,69 \times 10^{-2}$ dans l'éthanol pur).

On mélange ensuite les deux solutions au temps 0 ; à cet instant, les concentrations initiales en nitrile et en base sont respectivement :

nitrile : $14,8 \times 10^{-2}$ mole l.⁻¹

base : $7,67 \times 10^{-2}$ mole l.⁻¹

La réaction est interrompue après 186 s., ce qui correspond à un pourcentage de réaction de 50 %.

On chasse la plus grande partie du solvant par distillation sous vide partiel, verse le résidu dans 300 cm³ d'eau, extrait 3 fois à l'éther, sèche les extraits étherés sur sulfate de sodium et distille l'éther.

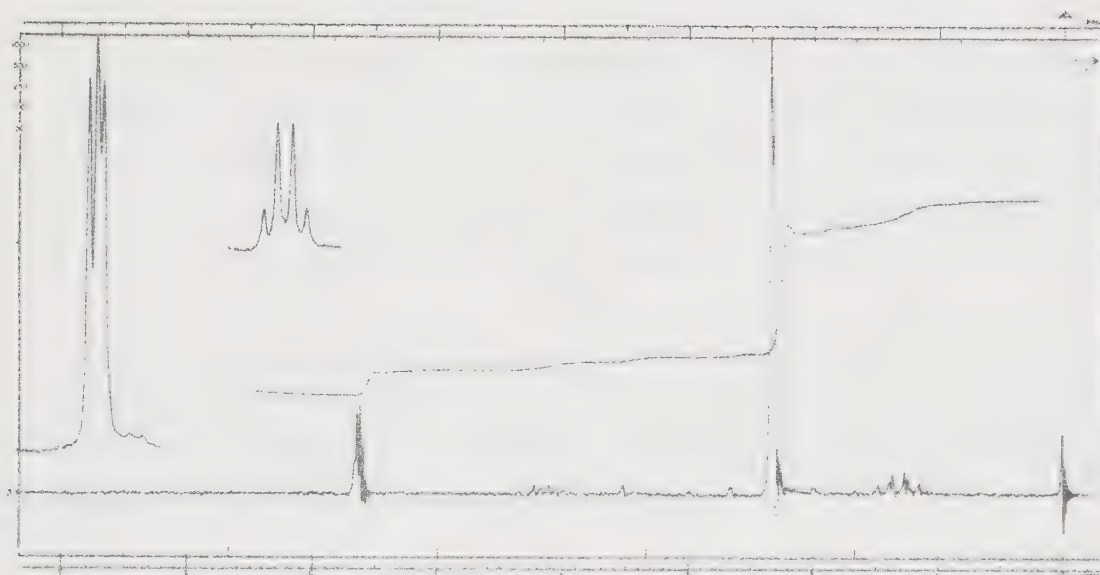


Figure N° 5 : Chloro-3 butène-2 nitrile trans + Chloro-3
deutério-2 butène-2 nitrile trans.

- CONCLUSION -

-:-:-:-:-

Le but de nos recherches était d'apporter une nouvelle contribution à la connaissance de la substitution nucléophile sur un carbone éthylénique, nous intéressant, pour ce faire, aux réactions des nitriles et esters β -halogénocrotoniques et β -halogénovinylacétiques avec quelques nucléophiles anioniques.

En série β -halogénocrotonique, il nous a été possible :

- de mettre en évidence le comportement très analogue des différents nitriles et esters étudiés sous l'action des nucléophiles sulfurés et de montrer que ces réactions se déroulent par un mécanisme de substitution directe identique à celui qui permet d'interpréter les réactions d'autres halogénoéthylènes activés avec les mêmes réactifs (5, 6, II).
- de prouver toutefois que la réaction du bromo-3 butène-2 nitrile trans avec les ions éthanethiolate évolue par un processus d'élimination-addition, un tel mécanisme devant être considéré comme tout à fait inhabituel lorsqu'on utilise un nucléophile sulfuré.
- de montrer que tous les halogéno-3 butène-2 nitriles cis et trans, sous l'influence des nucléophiles oxygénés et dans des conditions expérimentales convenablement choisies, donnent uniquement naissance à des produits d'élimination. Dans la majorité des cas, le mécanisme de ces réactions a été élucidé par l'utilisation des techniques isotopiques.
- de faire ressortir nettement le caractère concerté de l'élimination subie par le bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans sous l'action des ions éthylate.

- d'établir sans ambiguïté, dans les réactions des chloro-3 butène-2 oates d'éthyle *cis* et *trans* et dans celle du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle *cis*, la participation, exclusive ou non, d'un nouveau mécanisme d'élimination-addition, par intermédiaire allénique, impliquant une attaque initiale du nucléophile sur l'un des hydrogènes du groupement méthyle.

L'ensemble des résultats obtenus en série β -halogénocrotonique semble s'insérer logiquement dans le cadre des connaissances actuelles du mécanisme de ces réactions et des facteurs qui l'influencent (6).

Nos résultats confirment parfaitement que les processus d'élimination addition ou, à la limite, les réactions d'élimination, sont favorisés par rapport à la substitution directe :

- par la position *trans* des atomes X et H qui s'éliminent.
- par la plus grande facilité d'hétérolyse de la liaison C-Br par rapport à celle de la liaison C-Cl.
- par la basicité accrue du nucléophile utilisé.

Nous avons montré, en effet, que les dérivés bromés *trans* (nitrile ou ester) avaient, le plus souvent, un comportement nettement différencié de celui des autres substrats et réagissaient par élimination-addition ou subissaient une véritable élimination.

La comparaison des résultats enregistrés dans l'étude des nitriles et des esters d'une part, et l'examen des données obtenues dans les réactions des nitriles β -halogénocrotoniques et β -halogénoacryliques (13) d'autre part, laissent encore présumer que le processus réactionnel doit être influencé considérablement :

- par la nature de la fonction activante.
- par la présence d'un groupement donneur sur le carbone porteur de l'halogène.

Fort peu d'études avaient été réalisées sur les composés β -halogéno-vinylacétiques. Dans cette série, nous avons pu :

- montrer que tous les substrats β -halogénovinylacétiques subissent l'élimination sous l'influence des nucléophiles oxygénés et préciser le mécanisme de la réaction des composés bromés avec les ions méthylate.

- établir que, sous l'action des nucléophiles sulfurés, les esters et nitriles β -halogénovinylacétiques donnent des mélanges de produits de substitution qualitativement identiques, mais que le mécanisme de formation de ces derniers n'est pas unique et varie avec la nature du groupement activant et avec la basicité du réactif. Dans cette série encore, les nitriles paraissent mettre en jeu, plus volontiers que les esters, un intermédiaire d'élimination.

- de prouver que les réactions de substitution nucléophile (ou d'élimination) sur les substrats β -halogénovinylacétiques ne se doublent pas invariablement d'une prototropie et de préciser, lorsque la transposition a lieu, à quel stade elle s'effectue.

Le tableau n° 40, rassemble les différents mécanismes que nous proposons pour interpréter les phénomènes expérimentaux observés lors des réactions des halogénoéthylènes activés étudiés avec les divers nucléophiles considérés.

Pour la réalisation de cette étude, nous avons été amené à préparer un certain nombre de composés nouveaux en séries β -bromovinylacétique et β -bromocrotonique et à ouvrir de nouvelles voies d'accès à quelques substances acétyléniques et alléniques.

Nous avons encore déterminé la configuration absolue de plusieurs dérivés crotoniques obtenus par couple ou sous une seule forme stéréoisomère, utilisant, pour ce faire, diverses techniques physiques. Les conditions de stabilité des différents isomères crotoniques ou vinylacétique ont également été précisées.

Enfin, nous avons étudié quelques additions nucléophiles à des composés acétyléniques et alléniques obtenant, particulièrement avec ces derniers, un certain nombre de résultats nouveaux utilisables dans le cadre plus général que nous nous étions fixé.

- Tableau n° 40 -

- - - - -

Types de mécanismes impliqués dans les réactions des nitriles et esters β -halogénocrotoniques et β -halogénovinylacétiques avec $C_2H_5O^-$, $C_6H_5O^-$, $C_2H_5S^-$, $C_6H_5S^-$.

Substrat		EtO^- (ou MeO^-)	PhO^-	EtS^-	PhS^-
$CH_3-CCl=CH-CN$	cis trans	EIcB EIcB	E E	Sd Sd	Sd Sd
$CH_3-CBr=CH-CN$	cis trans	EIcB * E2 *	E E	Sd EA I	Sd Sd
$CH_3-CCl=CH-CO_2Et$	cis trans	EA 2 EA 2	- -	Sd Sd	Sd Sd
$CH_3-CBr=CH-CO_2Et$	cis trans	EA 2 E2	- -	Sd Sd	Sd Sd
$CH_2=CCl-CH_2-CN$		E + P	E + P	EA I + P	EA I + P
$CH_2=CBr-CH_2-CN$		E2 *	E	EA I	EA I
$CH_2=CCl-CH_2-CO_2Et$		E_2 + P	-	EA I	Sd
$CH_2=CBr-CH_2-CO_2Et$		E2	-	EA I	Sd

E = Elimination dont le mécanisme n'a pas été étudié.

E2 = Elimination concertée.

EIcB = Elimination par intermédiaire carbanionique.

Sd = Substitution directe.

EA I = Substitution par élimination-addition (attaque de la base sur un hydrogène du carbone 2).

EA 2 = Substitution par élimination-addition (attaque de la base sur un hydrogène du carbone 4).

P = Prototropie du substrat.

* = Mécanisme incertain.

- SPECTRES INFRA-ROUGE -

Les nombres d'onde (cm^{-1}) des bandes d'absorption fortes sont soulignés.

N° I - Bromo-3 butène-3 nitrile $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CN}$

3484 - 3086 - 2913 - 2590 - 2506 - 2247 - 1814 - 1640 - 1412 -
1314 - 1216 - 1136 - 1112 - 1044 - 955 - 905 - 725 - 676 -

N° 2 - Bromo-2 propène I ol-3 $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{OH}$

3558 - 3322 - 2967 - 2873 - 2832 - 2415 - 2057 - 1785 - 1623 -
1443 - 1422 - 1375 - 1226 - 1145 - 1086 - 968 - 889 - 656 -

Nº 3 - Bromo-3 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

3412 - 3048 - 2906 - 1858 - 1742 - 1624 - 1461 - 1434 - 1406 - 1360 -
1319 - 1261 - 1175 - 1104 - 1028 - 900 - 847 - 806 - 781 - 751 - 656 -

N° 4 - Bromo-3 butène-3 amide $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$

3475 - 3366 - 2967 - 1681 - 1620 - 1584 - 1406 - 1285 - 1221 - 1137
966 - 934 - 900 - 880 - 820 - 714 - 671 -

Nº 5 - Acide bromo-3 butène-3 oïque $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

3048 - 2967 - 2873 - 1702 - 1620 - 1404 - 1314 - 1282 - 1225 -
1204 - 1126 - 1110 - 930 - 394 - 715 - 651 -

Nº 6 - Chloro-3 butène-3 nitrile $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CN}$.

3120 - 3005 - 2980 - 2961 - 2940 - 2255 - 1640 - 1410 - 1325 - 1301 -
1227 - 1150 - 1136 - 1052 - 960 - 954 - 900 - 732 - 655 - 582 - 415 -

N° 7 - Chloro-3 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

3472 - 3115 - 2958 - 2325 - 2049 - 1883 - 1748 - 1648 - 1468 - 1447 -
1395 - 1371 - 1269 - 1182 - 1030 - 895 - 855 - 725 - 658 - 581 -

N° 8 - Bromo-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN}$

3049 - 2959 - 2915 - 2212 - 1610 - 1425 - 1385 - 1302 - 1163 - 1101
 1036 - 1012 - 924 - 813 - 713 - 663 - 450 - 418

N° 9 - Bromo-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CN}$

3030 - 2959 - 2915 - 2222 - 1623 - 1425 - 1377 - 1279 - 1212 - 1129
1100 - 1055 - 1031 - 953 - 927 - 903 - 797 - 664 - 563 - 542 - 420 -

N° 10 - Dibromo-3,3 butane nitrile $\text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$

3205 - 2941 - 2245 - 1620 - 1432 - 1408 - 1385 - 1307 - 1273 - 1153 -
1063 - 966 - 926 - 908 - 871 - 793 - 682 -

N° 11 - Bromo-3 butène-2 oate d'éthyle cis $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3425 - 3077 - 2985 - 2545 - 2062 - 1718 - 1631 - 1427 - 1377 -
1368 - 1330 - 1263 - 1183 - 1079 - 1041 - 1000 - 922 - 870 - 813 -
 730 - 642 - 450 -

N° 12 - Bromo-3 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3410 - 2980 - 1725 - 1639 - 1550 - 1439 - 1429 - 1378 - 1369 - 1333 -
 1312 - 1260 - 1179 - 1096 - 950 - 944 - 844 - 812 - 760 - 730 -
 580 - 452 -

N° 13 - Dibromo-2,3 butanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3472 - 2976 - 2923 - 1736 - 1633 - 1461 - 1445 - 1370 - 1351 - 1333 -
 1250 - 1149 - 1092 - 1060 - 1021 - 982 - 938 - 909 - 855 - 806 - 787 -
 716 - 657 -

N° 14 - Acide bromo-3 butène-2 oïque trans $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{H}$

3003 - 2695 - 2590 - 1709 - 1634 - 1437 - 1426 - 1297 - 1221 -
 1095 - 1031 - 1027 - 927 - 850 - 699 -

N° 15 - Acide bromo-3 butène-2 oïque cis $\text{CH}_3\text{-CBr=CH-CO}_2\text{H}$

3003 - 2717 - 2610 - 2538 - 1698 - 1623 - 1429 - 1408 - 1369 - 1285
1233 - 1133 - 1079 - 925 - 868 - 633 -

N° 16 - Chloro-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN}$ (19)

3864 - 3534 - 3257 - 3067 - 2985 - 2924 - 2217 - 1623 - 1431 - 1383 -
1309 - 1248 - 1110 - 1041 - 1004 - 934 - 873 - 803 - 746 - 652 -

N° 17 - Chloro-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-CCl=CH-CN}$ (19)

3049 - 2985 - 2222 - 1634 - 1433 - 1427 - 1379 - 1316 - 1285 - 1124 -
 1044 - 1036 - 968 - 955 - 923 - 868 - 653 -

N° 18 - Butadiène-2,3 nitrile $\text{CH}_2\text{=C=CH-CN}$

3378 - 3278 - 3095 - 3012 - 2326 - 2226 - 1967 - 1934 - 1730 - 1466 -
1410 - 1314 - 1108 - 941 - 907 - 861 - 833 - 725 -

N° 19 - Butadiène-2,3 oate d'éthyle $\text{CH}_2\text{=C=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3413 - 2976 - 2105 - 1967 - 1934 - 1708 - 1552 - 1470 - 1424 - 1370 -
1333 - 1298 - 1259 - 1169 - 1094 - 1035 - 952 - 843 - 715 -

N° 20 - Acide butadiène-2,3 oïque $\text{CH}_2\text{=C=CH-CO}_2\text{H}$

3012 - 2652 - 2532 - 2325 - 1969 - 1938 - 1710 - 1449 - 1404 - 1282 -
1204 - 1126 - 1089 - 1043 - 917 - 850 - 695 -

N° 21 - Butyne-2 nitrile $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CN}$

4385 - 3311 - 2958 - 2923 - 2645 - 2525 - 2326 - 2262 - 2151 - 2033 -
 1965 - 1789 - 1633 - 1428 - 1377 - 1269 - 1210 - 1159 - 1132 - 1099 -
1020 - 923 - 900 - 867 - 847 - 746 - 714 - 655 -

N° 22 - Butyne-2 oate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3401 - 3012 - 2976 - 2369 - 2228 - 2127 - 2083 - 2036 - 1923 - 1696 -
1436 - 1381 - 1362 - 1204 - 1063 - 1010 - 926 - 862 - 833 - 742 - 662 -

N° 23 - Chloro-3 deutério-2 butène-3 nitrile $\text{CH}_2\text{=CCl-CHD-CN}$

3120 - 3008 - 2942 - 2255 - 2230 - 1640 - 1410 - 1298 - 1258 - 1208 -
1178 - 1144 - 1102 - 1067 - 1035 - 1019 - 902 - 886 - 813 - 726 -
 650 - 627 - 582 -

N° 24 - Bromo-3 deutério-2 butène-3 nitrile $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CHD}-\text{CN}$

3125 - 2935 - 2255 - 2198 - 1640 - 1410 - 1403 - 1315 - 1286 - 1255 -
1220 - 1196 - 1162 - 1134 - 1070 - 1021 - 908 - 856 - 832 - 683 - 602 -
536 - 521 -

N° 25 - Chloro-3 deutério-2 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CHD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

3002 - 2963 - 2928 - 1740 - 1640 - 1464 - 1444 - 1392 - 1372 - 1318 -
1272 - 1195 - 1138 - 1038 - 900 - 866 - 661 - 632 - 582 -

N° 26 - Bromo-3 deutério-2 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CHD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

2992 - 2943 - 2911 - 1742 - 1630 - 1463 - 1444 - 1390 - 1370 - 1263 -
1194 - 1039 - 904 - 862 - 740 - 607 - 528 -

N° 27 - Chloro-3 deutério-2 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CD}-\text{CN}$

3080 - 2995 - 2938 - 2302 - 2235 - 1607 - 1430 - 1382 - 1294 - 1268 -
1182 - 1109 - 1092 - 1077 - 1038 - 938 - 922 - 872 - 817 - 750 - 737 -
674 - 492 -

N° 28 - Chloro-3 deutério-2 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CD}-\text{CN}$

2292 - 2230 - 1607 - 1433 - 1380 - 1153 - 1082 - 1034 - 876 - 779 -
659 - 632 - 570 -

N° 29 - Bromo-3 deutério-2 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CD}-\text{CN}$

3081 - 2990 - 2945 - 2292 - 2230 - 1602 - 1452 - 1430 - 1379 - 1172 -
1097 - 1066 - 912 - 890 - 868 - 820 - 718 - 706 - 674 - 448 -

N° 30 - Bromo-3 deutério-2 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CD}-\text{CN}$

3053 - 2996 - 2936 - 2850 - 2285 - 2235 - 1607 - 1431 - 1380 - 1278 -
1146 - 1102 - 1087 - 1074 - 1032 - 954 - 875 - 664 - 531 -

N° 31 - Chloro-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CD}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

2979 - 2266 - 1724 - 1628 - 1434 - 1379 - 1374 - 1234 - 1140 - 1096 -
1064 - 952 - 901 - 861 - 787 - 642 - 461 -

N° 32 - Dichloro-2,3 dideutério-2,3 butanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CClD-CClD-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2985 - 2942 - 2905 - 1730 - 1603 - 1445 - 1376 - 1255 - 1174 - 1134 -
1096 - 1062 - 994 - 864 - 824 - 786 - 762 - 722 -

N° 33 - Bromo-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle cis $\text{CH}_3\text{-CBr=CD-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2990 - 2949 - 2913 - 2292 - 1720 - 1618 - 1455 - 1423 - 1352 -
1299 - 1243 - 1189 - 1172 - 1136 - 1096 - 1059 - 924 - 879 - 846 -
789 - 762 -

N° 34 - Bromo-3 deutério-2 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3\text{-CBr=CD-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2995 - 2956 - 2884 - 2275 - 1735 - 1615 - 1438 - 1377 - 1366 - 1235 -
1175 - 1129 - 1061 - 949 - 902 - 866 - 787 - 742 - 716 - 610 - 559 -

N° 35 - Bromo-2 deutério-3 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3\text{-CD-CBr=CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2992 - 2943 - 2910 - 2256 - 1726 - 1620 - 1464 - 1444 - 1366 - 1265 -
1171 - 1104 - 1080 - 1045 - 976 - 852 - 780 - 740 - 651 -

N° 36 - Ethoxy-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-C(OC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3086 - 2994 - 2941 - 2890 - 2494 - 2433 - 2217 - 2105 - 2070 - 1887 -
1742 - 1618 - 1477 - 1435 - 1387 - 1337 - 1277 - 1244 - 1153 - 1114 -
1066 - 1003 - 896 - 819 -

N° 37 - Ethoxy-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-C(OC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

2985 - 2941 - 2907 - 2212 - 1623 - 1475 - 1441 - 1381 - 1344 - 1335 -
1189 - 1149 - 1119 - 1092 - 1065 - 1050 - 965 - 919 - 840 - 722 -

N° 38 - Phénoxy-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-C(OC}_6\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3067 - 2924 - 2849 - 2415 - 2217 - 2165 - 2024 - 1953 - 1880 - 1629 -
1587 - 1486 - 1431 - 1389 - 1333 - 1290 - 1221 - 1157 - 1067 - 1022 -
1000 - 908 - 864 - 850 - 691 -

N° 39 - Phénoxy-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-C(OC}_6\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3067 - 2924 - 2857 - 2577 - 2398 - 2217 - 2165 - 1950 - 1880 - 1730 -
1650 - 1595 - 1490 - 1383 - 1326 - 1220 - 1183 - 1163 - 1070 - 1022 -
969 - 935 - 904 - 866 - 830 - 691 -

N° 40 - Ethylthio-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-C(SC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3095 - 2990 - 2944 - 2898 - 2223 - 2176 - 1602 - 1458 - 1390 -
1316 - 1258 - 1127 - 1058 - 960 - 930 - 900 - 668 - 493 - 450 .

N° 41 - Ethylthio-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-C(SC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3060 - 2992 - 2942 - 2882 - 2740 - 2226 - 2178 - 1595 - 1458 - 1450 -
1382 - 1262 - 1130 - 1115 - 1050 - 960 - 950 - 678 - 640 - 620 - 575 -
525 - 445 -

N° 42 - Phénylthio-3 butène-2 nitrile cis $\text{CH}_3\text{-C(SC}_6\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3058 - 2915 - 2849 - 2315 - 2212 - 2155 - 1965 - 1887 - 1808 - 1733 -
1592 - 1580 - 1473 - 1439 - 1377 - 1305 - 1174 - 1156 - 1120 - 1099 -
1066 - 1024 - 1000 - 970 - 929 - 888 - 843 - 703 - 689 - 664 -

N° 43 - Phénylthio-3 butène-2 nitrile trans $\text{CH}_3\text{-C(SC}_6\text{H}_5\text{)=CH-CN}$

3058 - 2985 - 2915 - 2212 - 1580 - 1473 - 1441 - 1431 - 1357 - 1294 -
1129 - 1088 - 1067 - 1024 - 1000 - 916 - 704 - 690 - 635 -

N° 44 - Ethoxy-3 butène-2 oate d'éthyle cis $\text{CH}_3\text{-C(OC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2967 - 2923 - 1692 - 1613 - 1475 - 1443 - 1385 - 1345 - 1280 - 1221 -
1136 - 1113 - 1094 - 1050 - 1000 - 906 - 809 -

N° 45 - Ethylthio-3 butène-2 oate d'éthyle cis $\text{CH}_3\text{-C(SC}_2\text{H}_5\text{)=CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$.

2967 - 2924 - 2092 - 1916 - 1700 - 1595 - 1447 - 1374 - 1364 -
1336 - 1275 - 1184 - 1104 - 1040 - 922 - 837 - 790 - 750 - 696 - 658 -

N° 46 - Ethylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans $\text{CH}_3\text{-C(SC}_2\text{H}_5)=\text{CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

2985 - 2932 - 1692 - 1580 - 1449 - 1435 - 1370 - 1326 - 1189 -

1121 - 1095 - 1056 - 1044 - 970 - 958 - 875 - 821 - 647 -

N° 47 - Phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle cis $\text{CH}_3\text{-C(SC}_6\text{H}_5)=\text{CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ (5)

1698 - 1595 - 1580 - 1473 - 1437 - 1362 - 1330 - 1264 - 1185 - 1101 -

1089 - 1066 - 1042 - 1022 - 1000 - 919 - 849 - 751 - 706 - 690 -

N° 48 - Phénylthio-3 butène-2 oate d'éthyle trans (5) $\text{CH}_3\text{-C(SC}_6\text{H}_5)=\text{CH-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

1695 - 1587 - 1580 - 1473 - 1437 - 1364 - 1323 - 1267 - 1185 - 1101 -

1091 - 1066 - 1044 - 1022 - 1000 - 965 - 950 - 823 - 754 - 691 - 644 -

N° 49 - Ethylthio-3 butène-3 nitrile $\text{CH}_2=\text{C(SC}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CN}$.

3077 - 2975 - 2924 - 2866 - 2256 - 1628 - 1463 - 1438 - 1400 - 1320

1262 - 1142 - 1128 - 1052 - 955 - 935 - 902 - 860 -

N° 50 - Phénylthio-3 butène-3 nitrile $\text{CH}_2=\text{C(SC}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CN}$

3068 - 2930 - 2260 - 2220 - 1620 - 1582 - 1480 - 1442 - 1418 - 1320 -

1242 - 1138 - 1087 - 1066 - 1026 - 999 - 918 - 903 - 872 - 748 -

702 - 690 - 595 - 505 -

N° 51 - Ethylthio-3 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{C(SC}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$

3090 - 2978 - 2932 - 2876 - 1740 - 1640 - 1600 - 1463 - 1396 -

1367 - 1324 - 1266 - 1188 - 1033 - 918 - 852 - 655 -

N° 52 - Phénylthio-3 butène-3 oate d'éthyle $\text{CH}_2=\text{C(SC}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$.

3053 - 2990 - 2935 - 1737 - 1644 - 1602 - 1584 - 1477 - 1443 - 1395 -

1367 - 1345 - 1265 - 1189 - 1069 - 1032 - 1000 - 918 - 866 - 745 -

705 - 690 -

- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-:-

- (1) - E.D. HUGUES, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 185.
- (2) - V. GOLD, J. chem. Soc., 1951, 1430.
- (3) - S.I. MILLER et P.K. YONAN, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 5931.
- (4) - F. MONTANARI, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1958, 16, 31.
- (5) - D.E. JONES, R.O. MORRIS, C.A. VERNON et R.F.M. WHITE, J. chem. Soc., 1960, 2349.
- (6) - S. GHERSETTI, G. LUIGLI, G. MELLONI, G. MODENA, P.E. TODESCO et P. VIVARELLI, J. chem. Soc. 1965, 2227.
- (7) a - G. MODENA, Ric. Sci., 1958, 28, 3419.
 b - L. MAIOLI et G. MODENA, Gazz. chim. Ital., 1959, 89, 854.
 c - G. MODENA et P.E. TODESCO, Gazz. chim. Ital., 1959, 89, 866.
 d - G. MODENA, P.E. TODESCO et S. TONTI, Gazz. chim. Ital., 1959, 89, 878.
 e - A. CAMPAGNI, G. MODENA et P.E. TODESCO, Gazz. chim. Ital., 1960, 90, I.
 f - L. MAIOLI, G. MODENA et P.E. TODESCO, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1960, 18, 66.
 g - S. GHERSETTI, G. MODENA, P.E. TODESCO et P. VIVARELLI, Gazz. chim. Ital., 1961, 91, 620.
- (8) - D.E. JONES et C.A. VERNON, Nature, 1955, 176, 791.
- (9) - R.O. MORRIS, C.A. VERNON et R.F.M. WHITE, Proc. Roy. Soc., 1958, 303.
- (10) - W. AUTENRIETH, Ber., 1887, 20, 1531 ; Ber., 1896, 29, 1639 ;
 Ann. Chem., 1889, 254, 222 ; Ann. Chem., 1890, 259, 332.
- (11) - H. SCHEIBLER et J. VOSS, Ber., 1920, 53, 382.
- (12) a - W.E. TRUCE, M.M. BOUDAKIAN, R.F. HEINE et R.J. MCMANIMIE, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2743.
 b - W.E. TRUCE et M.M. BOUDAKIAN, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2748.
 c - W.E. TRUCE et R. KASSINGER, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 1916.
 d - W.E. TRUCE et R. KASSINGER, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 6450.
 e - W.E. TRUCE, H.E. HILL et M.M. BOUDAKIAN, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2760.

- (13) - F. SCOTTI et E.J. FRAZZA, J. org. Chem., 1964, 29, 1800.
- (14) a - F. MONTANARI, Gazz. chim. Ital., 1956, 86, 735.
b - F. MONTANARI et A. NEGRINI, Gazz. chim. Ital., 1957, 87, 1068.
c - E. ANGELETTI et F. MONTANARI, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1958, 16, 140.
- (15) - L. DI NUNNO, G. MODENA et G. SCORRANO, J. chem. Soc. B, 1966, 1186.
- (16) - J.S. PIZEY et W.E. TRUCE, J. org. Chem., 1965, 30, 4355.
- (17) - W. AUTENREITH, Ber., 1896, 29, 1654.
- (18) - R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1959, 1268.
- (19) - R. VESSIERE et Y. MIALHE, C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 1428.
- (20) - Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New-York, 1925, T. 5, p. 49.
- (21) - P. KURTZ, H. GOLD et H. DISSELNKOTTER, Ann. Chem., 1959, 624, I.
- (22) - R.W. ROSENTHAL et L.H. SCHWARTZMAN, J. org. Chem., 1959, 24, 836.
- (23) - T.L. JACOBS, R. AKAWIE et R.J. COOPER, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1273.
- (24) - J. SHERIDAN et L.F. THOMAS, Nature, 1954, 174, 798.
- (25) - G. EGLINTON, E.R.H. JONES, G.H. MANSFIELD et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1954, 3197.
- (26) - F. STOLZ, communication privée.
- (27) - A. MICHAEL et G.H. SHADINGER, J. org. Chem., 1939, 4, 128.
- (28) - A. MICHAEL et G.M. BROWN, Ber., 1887, 20, 550.
- (29) - J.J. SUDBOROUGH, K.J. THOMPSON, J. chem. Soc., 1903, 1153.
- (30) - H. KASHIWAGI, Bull. chem. Soc. Jap., 1958, 31, 985.
- (31) - E. CHILOV, Bull. Soc. chim., 1963, 2907.
- (32) - B. TCHOUBAR, les mécanismes réactionnels en chimie organique, Dunod, Paris, 1960, p. 140.
- (33) - R.A. RAPHAEL, Acetylenic Compounds in organic synthesis, Butterworths Scien. Pub., London, 1955, p. 21.
- (34) - V.O. MOKHNACH et A.I. STOLYAROW, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1937, 14 562.
- (35) - H. MOUREU, P. CHOVIN, M. GAREIN et J. VENTRILLARD, Bull. Soc., chim., 1952, 296.

- (36) - F. MONTANARI, Tetrahedron letters, 1960, 4, 18.
- (37) - W.E. TRUCE et J.A. SIMMS, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 2756.
- (38) - W.E. TRUCE et R.F. HEINE, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 5311 ;
1959, 81, 592.
- (39) - W.E. TRUCE, D.L. GOLDHAMER et R.B. KRUSE, J. amer. chem. Soc., 1959,
81, 4931.
- (40) - G.S. KRISHNAMURTHY et S.I. MILLER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3961.
- (41) - K. BOWDEN, E.A. BRAUDE et E.R.H. JONES, J. chem. Soc., 1946, 945.
- (42) - L.M. OWEN, J. chem. Soc., 1945, 385.
- (43) - S. RUHEMANN et F. BEDDOW, J. chem. Soc., 1900, 1119.
- (44) - S. RUHEMANN et H.E. STAPLETON, J. chem. Soc., 1900, 1179.
- (45) - S.I. MILLDER et G. SHKAPENKO, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5038.
- (46) - C. DUFRAISSE et R. CHAUX, Bull. Soc. chim., 1926, 905.
- (47) - E.R.H. JONES et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1949, 1423.
- (48) - C.J.M. STIRLING, J. chem. Soc., 1964, 5836.
- (49) - G. STURTZ, Bull. Soc. chim., 1967, 1345.
- (50) - J.F. BUNNET et R.E. ZALHER, Chem. Rev., 1951, 49, 273.
- (51) - S. PATAI, The chemistry of alkenes, John Wiley & Sons, New York,
1964, p. 1079.
- (52) - J. LE GRAS, Thèse d'état, Marseille, 1966, p. 105.
- (53) - W. AUTENREITH, Ber., 1896, 29, 1641.
- (54) - K. AUWERS, Ber., 1911, 44, 3530.
- (55) - J. KOLE, Ann. Chem., 1888, 249, 324.
- (56) - F. ARNDT, L. LOEWE et M. OZANSOY, Ber., 1940, 73, 779.
- (57) - L. J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules, 2ème édition,
John Wiley & Sons, New-York, 1960, p. 39.
- (58) a - D.G.I. FELTON et S.F.D. ORR, J. chem. Soc., 1955, 1874.
b - R.E. KITSON et N.E. GRIFFITH, Anal. Chem., 1952, 24, 234.
- (59) - W.A. ANDERSON, Phy. Rev., 1956, 102, 151.
- (60) - A.D. COHEN et N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. A, 1959, 212, 488.
- (61) - J.S. MORTIMER, J. Mol. Spec., 1959, 3, 335.
- (62) - E.B. WHIPPLE, J.H. GOLDSTEIN et G.R. MCCLURE, J. Amer. chem. Soc.,
1960, 82, 3811.
- (63) - P. COUVREUR et A. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1950, 59, 436.

- (64) - W.J. LE NOBLE, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3897.
- (65) - N. SHEPPARD et D.M. SIMPSON, Quart. Rev., 1952, 6, I.
- (66) - V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI et H. SCHINZ, Helv. chim. Acta, 1955, 38, 239.
- (67) - L.M. JACKMAN et R.H. WILEY, Proc. Roy. Soc., 1958, 196.
- (68) - E.K. RANNIO et W.A. BONNER, J. org. Chem., 1966, 31, 397.
- (69) - A.N. KURTZ, W.E. BILLUPS, R.B. GREENLEE, H.F. HAMIL et W.T. PACE, J. org. Chem., 1965, 30, 3141.
- (70) - H. HOGEVEEN, G. MACCARGNANI et F. TADDEI, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1964, 83, 937.
- (71) - M. JULIA, S. JULIA, B. STALLA-BOURDILLON et C. DESCOINS, Bull. Soc. chim., 1964, 2534.
- (72) - H. O. HOUSE, D.D. TRAFICANTE et R.A. EWANS, J. org. Chem., 1963, 28, 341.
- (73) - R.B. BATES et D.M. GALE, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5749.
- (74) - R. VESSIERE et G. BOULARAND, Bull. Soc. chim., 1967, 1706.
- (75) - E.B. WHIPPLE, J.H. GOLDSTEIN et L. MANDELL, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5749.
- (76) - J.S. PIZEY et W.E. TRUCE, J. chem. Soc., 1964, 865.
- (77) - C.K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry, I^{re} édition, G. Bell & Sons, London, 1953, p. 75.
- (78) - G. KOBRICH, Angew. Chem. Internat. Edn., 1965, 4, 49.
- (79) - S.I. MILLER et W.G. LEE, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 6313.
- (80) - G. MARCHESE, G. MODENA et F. NASO, Chem. Comm., 1966, 492.
- (81) - D.V. BANTHORPE, Eliminations réactions, Elsevier publishing company, London, 1963, p. 79.
- (82) - S.D. ROSS, W.A. LEACH et I. KUNTZ, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 2908.
- (83) - W.D. EMMONS et J.P. FREEMAN, J. org. Chem., 1957, 22, 456.
- (84) - G. MODENA, F. TADDEI et P.E. TODESCO, Ric. Sci., 1960, 30, 894.
- (85) - R. VESSIERE, Bull. Soc. chim., 1959, 1645.
- (86) - R. RAMBAUD, Bull. Soc. chim., 1934, 1206 ; 1934, 1317.
- (87) - L.F. HATCH et H.D. WEISS, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1798.
- (88) - C.J.M. STIRLING, J. chem. Soc., 1964, 5875.

- (89) - G. KREMER, Bull. Soc. chim., 1948, 166.
- (90) - R. VESSIERE et F. THERON, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 676.
- (91) - P. VAND DER STRAETEN et A. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, 345.
- (92) - A. MICHAEL et W. SCHULTHESS, J. prakt. chem., 1892, 46, 236.
- (93) - M.R. THOMAS-MAMERT, Bull. Soc. chim., 1895, 71.
- (94) - R. GEUTHER, Z. Chem., 1871, 14, 337.
- (95) - K. AUWERS, Ber., 1912, 45, 2807.
- (96) - F. FEIST, Ann. Chem., 1906, 345, 104.
- (97) - W.L. GERMAN, G.H. JEFFERY et A.I. VOGEL, J. chem. Soc., 1937, 1606.
- (98) - E.G. LINDSTROM et W.D. MCPHEE, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 2388.
- (99) - L.K. AUWERS, Ber, 1935, 68, 1637.
- (100) - G. BRAUER, Handbook of preparative inorganic chemistry, 2^{me} édition, Academic Press, New York, 1963, T.I, 129-132.
- (101) - H LUND et J. BJERRUM, Ber., 1931, 64, 210.
- (102) - R. H. MANSKE, J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 1106.
- (103) - A. STREITWIESER Jr., L. VERBIT et P. SPRANG, J. org. Chem., 1964, 29, 3706.

— 6 — 5 — 4 — 3 — 2 — 1 — 0 — 1 — 2 — 3 — 4 — 5 — 6 —

TABLE des MATIERES

erub ¹ d ² d ³ d ⁴ d ⁵ d ⁶ d ⁷ d ⁸ d ⁹ d ¹⁰ d ¹¹ d ¹² d ¹³ d ¹⁴ d ¹⁵ d ¹⁶ d ¹⁷ d ¹⁸ d ¹⁹ d ²⁰ d ²¹ d ²² d ²³ d ²⁴ d ²⁵ d ²⁶ d ²⁷ d ²⁸ d ²⁹ d ³⁰ d ³¹ d ³² d ³³ d ³⁴ d ³⁵ d ³⁶ d ³⁷ d ³⁸ d ³⁹ d ⁴⁰ d ⁴¹ d ⁴² d ⁴³ d ⁴⁴ d ⁴⁵ d ⁴⁶ d ⁴⁷ d ⁴⁸ d ⁴⁹ d ⁵⁰ d ⁵¹ d ⁵² d ⁵³ d ⁵⁴ d ⁵⁵ d ⁵⁶ d ⁵⁷ d ⁵⁸ d ⁵⁹ d ⁶⁰ d ⁶¹ d ⁶² d ⁶³ d ⁶⁴ d ⁶⁵ d ⁶⁶ d ⁶⁷ d ⁶⁸ d ⁶⁹ d ⁷⁰ d ⁷¹ d ⁷² d ⁷³ d ⁷⁴ d ⁷⁵ d ⁷⁶ d ⁷⁷ d ⁷⁸ d ⁷⁹ d ⁸⁰ d ⁸¹ d ⁸² d ⁸³ d ⁸⁴ d ⁸⁵ d ⁸⁶ d ⁸⁷ d ⁸⁸ d ⁸⁹ d ⁹⁰ d ⁹¹ d ⁹² d ⁹³ d ⁹⁴ d ⁹⁵ d ⁹⁶ d ⁹⁷ d ⁹⁸ d ⁹⁹ d ¹⁰⁰ d ¹⁰¹ d ¹⁰² d ¹⁰³ d ¹⁰⁴ d ¹⁰⁵ d ¹⁰⁶ d ¹⁰⁷ d ¹⁰⁸ d ¹⁰⁹ d ¹¹⁰ d ¹¹¹ d ¹¹² d ¹¹³ d ¹¹⁴ d ¹¹⁵ d ¹¹⁶ d ¹¹⁷ d ¹¹⁸ d ¹¹⁹ d ¹²⁰ d ¹²¹ d ¹²² d ¹²³ d ¹²⁴ d ¹²⁵ d ¹²⁶ d ¹²⁷ d ¹²⁸ d ¹²⁹ d ¹³⁰ d ¹³¹ d ¹³² d ¹³³ d ¹³⁴ d ¹³⁵ d ¹³⁶ d ¹³⁷ d ¹³⁸ d ¹³⁹ d ¹⁴⁰ d ¹⁴¹ d ¹⁴² d ¹⁴³ d ¹⁴⁴ d ¹⁴⁵ d ¹⁴⁶ d ¹⁴⁷ d ¹⁴⁸ d ¹⁴⁹ d ¹⁵⁰ d ¹⁵¹ d ¹⁵² d ¹⁵³ d ¹⁵⁴ d ¹⁵⁵ d ¹⁵⁶ d ¹⁵⁷ d ¹⁵⁸ d ¹⁵⁹ d ¹⁶⁰ d ¹⁶¹ d ¹⁶² d ¹⁶³ d ¹⁶⁴ d ¹⁶⁵ d ¹⁶⁶ d ¹⁶⁷ d ¹⁶⁸ d ¹⁶⁹ d ¹⁷⁰ d ¹⁷¹ d ¹⁷² d ¹⁷³ d ¹⁷⁴ d ¹⁷⁵ d ¹⁷⁶ d ¹⁷⁷ d ¹⁷⁸ d ¹⁷⁹ d ¹⁸⁰ d ¹⁸¹ d ¹⁸² d ¹⁸³ d ¹⁸⁴ d ¹⁸⁵ d ¹⁸⁶ d ¹⁸⁷ d ¹⁸⁸ d ¹⁸⁹ d ¹⁹⁰ d ¹⁹¹ d ¹⁹² d ¹⁹³ d ¹⁹⁴ d ¹⁹⁵ d ¹⁹⁶ d ¹⁹⁷ d ¹⁹⁸ d ¹⁹⁹ d ²⁰⁰ d ²⁰¹ d ²⁰² d ²⁰³ d ²⁰⁴ d ²⁰⁵ d ²⁰⁶ d ²⁰⁷ d ²⁰⁸ d ²⁰⁹ d ²¹⁰ d ²¹¹ d ²¹² d ²¹³ d ²¹⁴ d ²¹⁵ d ²¹⁶ d ²¹⁷ d ²¹⁸ d ²¹⁹ d ²²⁰ d ²²¹ d ²²² d ²²³ d ²²⁴ d ²²⁵ d ²²⁶ d ²²⁷ d ²²⁸ d ²²⁹ d ²³⁰ d ²³¹ d ²³² d ²³³ d ²³⁴ d ²³⁵ d ²³⁶ d ²³⁷ d ²³⁸ d ²³⁹ d ²⁴⁰ d ²⁴¹ d ²⁴² d ²⁴³ d ²⁴⁴ d ²⁴⁵ d ²⁴⁶ d ²⁴⁷ d ²⁴⁸ d ²⁴⁹ d ²⁵⁰ d ²⁵¹ d ²⁵² d ²⁵³ d ²⁵⁴ d ²⁵⁵ d ²⁵⁶ d ²⁵⁷ d ²⁵⁸ d ²⁵⁹ d ²⁶⁰ d ²⁶¹ d ²⁶² d ²⁶³ d ²⁶⁴ d ²⁶⁵ d ²⁶⁶ d ²⁶⁷ d ²⁶⁸ d ²⁶⁹ d ²⁷⁰ d ²⁷¹ d ²⁷² d ²⁷³ d ²⁷⁴ d ²⁷⁵ d ²⁷⁶ d ²⁷⁷ d ²⁷⁸ d ²⁷⁹ d ²⁸⁰ d ²⁸¹ d ²⁸² d ²⁸³ d ²⁸⁴ d ²⁸⁵ d ²⁸⁶ d ²⁸⁷ d ²⁸⁸ d ²⁸⁹ d ²⁹⁰ d ²⁹¹ d ²⁹² d ²⁹³ d ²⁹⁴ d ²⁹⁵ d ²⁹⁶ d ²⁹⁷ d ²⁹⁸ d ²⁹⁹ d ³⁰⁰ d ³⁰¹ d ³⁰² d ³⁰³ d ³⁰⁴ d ³⁰⁵ d ³⁰⁶ d ³⁰⁷ d ³⁰⁸ d ³⁰⁹ d ³¹⁰ d ³¹¹ d ³¹² d ³¹³ d ³¹⁴ d ³¹⁵ d ³¹⁶ d ³¹⁷ d ³¹⁸ d ³¹⁹ d ³²⁰ d ³²¹ d ³²² d ³²³ d ³²⁴ d ³²⁵ d ³²⁶ d ³²⁷ d ³²⁸ d ³²⁹ d ³³⁰ d ³³¹ d ³³² d ³³³ d ³³⁴ d ³³⁵ d ³³⁶ d ³³⁷ d ³³⁸ d ³³⁹ d ³⁴⁰ d ³⁴¹ d ³⁴² d ³⁴³ d ³⁴⁴ d ³⁴⁵ d ³⁴⁶ d ³⁴⁷ d ³⁴⁸ d ³⁴⁹ d ³⁵⁰ d ³⁵¹ d ³⁵² d ³⁵³ d ³⁵⁴ d ³⁵⁵ d ³⁵⁶ d ³⁵⁷ d ³⁵⁸ d ³⁵⁹ d ³⁶⁰ d ³⁶¹ d ³⁶² d ³⁶³ d ³⁶⁴ d ³⁶⁵ d ³⁶⁶ d ³⁶⁷ d ³⁶⁸ d ³⁶⁹ d ³⁷⁰ d ³⁷¹ d ³⁷² d ³⁷³ d ³⁷⁴ d ³⁷⁵ d ³⁷⁶ d ³⁷⁷ d ³⁷⁸ d ³⁷⁹ d ³⁸⁰ d ³⁸¹ d ³⁸² d ³⁸³ d ³⁸⁴ d ³⁸⁵ d ³⁸⁶ d ³⁸⁷ d ³⁸⁸ d ³⁸⁹ d ³⁹⁰ d ³⁹¹ d ³⁹² d ³⁹³ d ³⁹⁴ d ³⁹⁵ d ³⁹⁶ d ³⁹⁷ d ³⁹⁸ d ³⁹⁹ d ⁴⁰⁰ d ⁴⁰¹ d ⁴⁰² d ⁴⁰³ d ⁴⁰⁴ d ⁴⁰⁵ d ⁴⁰⁶ d ⁴⁰⁷ d ⁴⁰⁸ d ⁴⁰⁹ d ⁴¹⁰ d ⁴¹¹ d ⁴¹² d ⁴¹³ d ⁴¹⁴ d ⁴¹⁵ d ⁴¹⁶ d ⁴¹⁷ d ⁴¹⁸ d ⁴¹⁹ d ⁴²⁰ d

<u>CHAPITRE I</u> - Introduction.	1
I - Mécanismes des réactions de substitution nucléophile sur un carbone éthylénique.	3
II - Etablissement du mécanisme.	5
III - Plan d'étude.	8
<u>CHAPITRE II</u> - Accès aux matières premières.	11
I - Synthèses en série β -bromovinylacétique.	12
II - Réactions utilisant les composés β -bromovinylacétiques.	15
III - Synthèses en série β -bromocrotonique.	17
IV - Synthèse des composés deutériés.	20
<u>CHAPITRE III</u> - Addition nucléophile aux composés acétyléniques et alléniques.	
I - Généralités.	21
II - Analyse des mélanges de produits d'addition.	22
III - Additions au butyne-2 nitrile.	23
IV - Additions au butyne-2 oate d'éthyle.	29
V - Additions au butadiène-2,3 nitrile.	29
VI - Additions au butadiène-2,3 oate d'éthyle.	36
VII - Conclusion.	38
<u>CHAPITRE IV</u> - Structure et configuration des dérivés β -halogéno-vinylacétiques et β -halogénocrotoniques.	
I - Généralités.	40
II - Etablissement de la structure des composés vinylacétiques.	40
III - Etablissement de la structure et de la configuration des composés crotoniques.	48

CHAPITRE V - Réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-2 nitriles.

- | | |
|--|----|
| I - Réactions avec les ions éthanethiolate et phènethiolate. | 58 |
| II - Réactions avec les ions éthylate et phénate. | 68 |

CHAPITRE VI - Réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-2 oates d'éthyle.

- | | |
|--|----|
| I - Réactions avec les ions éthanethiolate et phènethiolate. | 79 |
| II - Réactions avec les ions éthylate. | 84 |

CHAPITRE VII - Réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-3 nitriles.

- | | |
|--|-----|
| I - Généralités. | 99 |
| II - Réactions avec les ions éthylate et phénate. | 101 |
| III - Réactions avec les ions éthanethiolate et phènethiolate. | 107 |

CHAPITRE VIII - Réactions nucléophiles sur les halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle.

- | | |
|---|-----|
| I - Réactions avec les ions éthylate. | 114 |
| II - Réactions avec les ions éthanethiolate et phènethiolate. | 117 |

CHAPITRE IX - Partie expérimentale : les matières premières.

- | | |
|--|-----|
| I - Série β -bromovinylacétique. | 121 |
| II - Série β -chlorovinylacétique. | 126 |
| III - Série β -bromocrotonique. | 127 |
| IV - Série β -chlorocrotonique. | 135 |
| V - Série allénique. | 137 |
| VI - Série acétylénique. | 141 |
| VII - Composés deutériés sur le carbone 2. | 144 |

CHAPITRE X - Partie expérimentale : les réactions.

I - Préparation des solvants.	152
II - Addition nucléophile aux composés acétyléniques et alléniques.	153
III - Réactions de substitution ou d'élimination sur les composés β -halogénovinylacétiques ou β -halogénocrotoniques.	155
IV - Préparation des dérivés crotoniques β -substitués.	157
V - Préparation des dérivés vinylacétiques β -substitués.	164
VI - Cinétique.	166
VII - Réactions d'échange isotopique.	172
CONCLUSION GENERALE.	176
SPECTRES I.R.	180
BIBLIOGRAPHIE.	187

DEUXIEME THESE

" Le diamant artificiel "

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 17 Juillet 1967

Le Doyen,

N. Roques

M. ROQUES



n° 33/67

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Clermont-Fd, le 21 Juin 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND,

E. Lapalus

E. LAPALUS



ERRATA

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>au lieu de</u>	<u>lire</u>
2	20	stéréochimiques	stéréochimique
6	20	attacteur	attracteur
21	8	se repose	repose
25	2	celle	cette
37	16	peut	peu
37	18	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et}$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$
40	12	telles	telle
68	29	presqu'exclusivement	presque exclusivement
69	18	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$
76	15	$\text{CH}_3=\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$
78	20	carbone 2	carbone 3
82	14	$\text{RCl}=\text{CH}\dots$	$\text{RCCl}=\text{CH}\dots$
87	15	facilement facilement	facilement
87	30	substrts	substrats
90	6	hydrogénés ou deutériés	hydrogéné ou deutérié
90	8	homologue	--
92	15	P Par	Par
96	8	avec	avant
102	8	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$
108	4	éthanethiolate	éthanethiolate
108	6	+ +	+ -
114	3	butadiène-2,3 nitrile	butadiène-2,3 oate d'éthyle
